ENVIRONMENTAL

PHOSPHORUS

HANDBOOK

Edited by
E.J. Griffith, A. Beeton, J.M. Spencer, D.T. Mitchell

John Wiley & Sons
New York — London — Sydney — Toronto
1973

ФОСФОР В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Э. ГРИФФИТА, А. БИТОНА, ДЖ. СПЕНСЕРА
и Д. МИТЧЕЛЛА

Перевод с английского
Е.М. БОГОМОЛОВОЙ, В.С. КРАСНОВОЙ, Л.П. ОРЛОВОЙ и
Ю.Т. СУХОРУКОВА
под редакцией и с предисловием
д-ра геол.-мин. наук В.Н. ХОЛОДОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО "МИР"
МОСКВА 1977

Д31
Ф81

УДК 546.18+502+550.42+57

Фундаментальный труд, освещающий практически все вопросы, связанные с одним из важнейших элементов земной коры – фосфором: его геохимию, минералогию, типы месторождений, биохимию, методы анализа, экономику и т.п. Круговорот фосфора в пресноводных бассейнах, его роль в физиологии организмов, формы нахождения в водах горных выработок и сточных водах городов и т.п., по существу, рассматриваются в этой книге впервые. Все это представляет особый интерес в связи с одной из актуальнейших проблем современности – взаимодействием человека с окружающей средой.

Энциклопедичность книги делает ее чрезвычайно ценной не только для геологов и геохимиков, но также для биологов, биохимиков, специалистов сельского хозяйства, работников санитарно-эпидемиологической службы, а также для студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

Copyright © 1973, by John Wiley & Sons, Inc. All Rights Reserved. Autorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

© Перевод на русский язык, "Мир", 1977

Ф **20805-139**
041(01)-77 **139-77**

68452/(ИБФМ) П

ИБ 421

Биологических исследований
в Пущино

ФОСФОР В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Редактор *М. Федорова*. Художник *Б. Самойлов*. Художественный редактор *В. Бисенгалиев*. Технический редактор *Е. Бурмистрова*

Подписано к печати 26/VII - 77 г. Бумага офсетн. №1 60×90 1/16 = 23,75 бум. л. Усл. печ. л. 47,50. Уч.-изд. л. 49,58. Изд. №5/8796. Цена 6 р. 20 к. Зак. 832.

Издательство "Мир"
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Тула, пр. им. В.И. Ленина, 109

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Проблема геохимии фосфора в различных обстановках, существующих как на Земле, так и в пределах солнечной системы, представляет очень большой интерес. Общеизвестно, что фосфор играет важную роль в жизнедеятельности растений и животных; его избыток или недостаток отражается на сельском хозяйстве любой страны и определяет многие жизненные функции человеческого организма. Этот химический элемент является наряду с углеродом, азотом и кислородом характерной элементарной частицей жизни, одним из "кирпичиков" биосферы. Отдельные стороны поведения фосфора в разнообразных процессах зоны гипергенеза ранее рассматривались в трудах многих советских и зарубежных ученых, однако общая картина миграции и концентрации фосфора на Земле полностью еще не нарисована. Материалом к такому капитальному обобщению может служить книга "Фосфор в окружающей среде", предлагаемая вниманию советского читателя.

Книга, изданная под редакцией Э.Дж. Гриффита, А. Битона, Дж.М. Спенсера и Д.Т. Митчелла, представляет собой сборник работ 41 автора, большинство из которых являются признанными авторитетами в соответствующих областях исследований.

В 36 главах-статьях всесторонне, с современных позиций геохимии, минералогии, кристаллохимии, учения об осадочных полезных ископаемых, биологии, лимнологии, экологии, гидрохимии, органической химии, физикохимии, экономики и других разделов науки на новом и весьма представительном фактическом материале рассматривается поведение фосфора в различных природных обстановках зоны осадкообразования. При этом исследуемый элемент прослеживается в области континентального выветривания, в сточных и речных водах, озерах, морях и океанах, в рудных скоплениях, среди древних осадочных толщ и даже вдали от природных обстановок – в колбе исследователя-химика.

Заключительная глава (гл. 37) одного из редакторов книги – Э.Дж. Гриффита – подводит важнейшие итоги выполненным в разное время исследованиям и намечает задачи будущих работ.

Касаясь содержания книги, следует прежде всего подчеркнуть, что в ней общая направленность интересов несколько смещена по сравнению со всеми предшествующими исследованиями в области геохимии фосфора. Действительно, если ранее основное внимание геохимиков привлекали явления, происходящие в *морских* водоемах и ведущие к формированию промышленных концентраций фосфатов, то в данной работе наряду с морскими и океаническими обстановками существенное внимание уделяется озерам и другим *пресноводным* бассейнам. Такой повышенный интерес к эпиконтинентальным пресным водоемам объясняется огромной важностью (особенно заметной в последнее десятилетие) проблемы загрязнения окружающей среды. С этой точки зрения поведение фосфора рассматривается впервые, и естественно, что новый взгляд на вещи заставляет разрабатывать ряд дополнительных вопросов, ранее остававшихся в тени. Таковы, например, проблемы круговорота фосфорных соединений в воде озер, и особенно озер, находящихся на разной стадии торфоносности; выяснение роли фосфора в физиологии вирусов, бактерий, водорослей и человека; установление форм нахождения фосфора в водах горных выработок и в сточных водах городов; оценка величины критического содержания фосфора в пресных водоемах и разработка системы мероприятий, регулирующих его концентрацию.

Нельзя не отметить, что эти вопросы представляют несомненный интерес для специалистов всех стран, ибо их решение связывает между собой такие, казалось бы, разрозненные сферы деятельности человека, как использование фосфатных удобрений на полях, развитие водорослей в озерах и нормальное ведение рыбного и лесного хозяйств. Между тем в советской геохимической литературе с такой детальностью, как в данной книге, все эти проблемы до сих пор не рассматривались.

Новые направления исследований намечаются также при анализе закономерностей распределения фосфора в различных геологических образованиях космоса, Луны и Земли. Прежде всего в сферу внимания геохимиков включаются разнообразные нефелиновые сиениты, основные габброиды, карбонатиты и другие *первичные* поставщики фосфора в зону осадконакопления. Выясняется, что огромные количества фосфора, заключенные в этих образованиях, могут в ряде случаев сами по себе иметь промышленное значение, подчас успешно конкурируя с осадочными месторождениями фосфоритов. Не менее

важной представляется и другая сторона данной проблемы: как это хорошо показано в статье В. Маккелви, *кларковые* содержания P_2O_5 в некоторых щелочных и основных изверженных породах, таких, например, как мангериты, щелочные габбро, тералиты, щелочные перидотиты и др., настолько велики (0,63–1,68% P_2O_5), что при разложении и выветривании в благоприятной климатической обстановке эти породы могут служить значительными поставщиками фосфора в смежные области седиментации. В этом отношении фосфорсодержащие магматические провинции могут быть успешно сопоставлены с глубинными океаническими течениями, выносящими в зоны абвеллинга значительные массы фосфатов. Во всяком случае, при разработке генетических схем формирования месторождений древних фосфоритов возможность поступления фосфора не из глубин палеоморей, а с континента обязательно должна учитываться.

Нельзя не отметить, что в экономической оценке генетически разнообразных месторождений фосфора в последнее время также произошли заметные изменения. Как это следует из статей Альтшулера и Эмиха, наряду с обычными параметрами оценки, такими, как мощность продуктивного пласта, среднее содержание P_2O_5, запасы полезного компонента, условия вскрыши и экономико-географическое положение месторождения, все возрастающее значение приобретает выявление масштабов гипергенного обогащения и выветривания самих фосфоритов и фосфатсодержащих пород. Очевидно, что гипергенные преобразования фосфоритсодержащих отложений нередко приводят к улучшению их промышленных качеств, разрыхлению рудной массы, а также появлению различных минеральных скоплений и новообразований, позволяющих организовать попутную добычу и, таким образом, повысить экономическую эффективность производства. Не вызывает сомнения, что факторы, определяющие процессы выветривания месторождений, нуждаются в детальных исследованиях и требуют постановки специальных широких наблюдений над природными объектами.

В статьях Рихлера, Хесса, Томаса, Маккентуна и Несбитта с новых позиций рассматривается влияние фосфора на развитие растительности в эпиконтинентальных озерах и их эвтрофикацию. Детальные исследования позволили установить, что среди всех компонентов, стимулирующих рост растений (органический углерод, азот, витамины, микроэлементы и т.п.), фосфор занимает особое положение, и поступление его в озера больше всего нуждается в искусственной регулировке.

Весьма важные и интересные вопросы биохимии фосфора подняты в статьях Ягендорфа, Шарпфа, Мэчлина, Мак-Коннелла,

Ходсона и Федера. Особенно любопытно участие фосфора в тех внутриклеточных процессах, которые определяют синтез нуклеотидов, нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов [рибонуклеиновой кислоты (РНК), дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и др.] и обеспечивают передачу наследственной информации при воспроизводстве организмов. Не менее сложными и интересными кажутся в настоящее время проблемы клеточного дыхания и формирования богатых энергией фосфорных соединений типа аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в процессе гликолиза.

Довольно большая часть сборника посвящена аналитическим методам определения фосфора в природных объектах. В них детально анализируются проблемы растворимости фосфатных соединений и гидролиза соединений фосфора, рассматриваются величины констант диссоциации фосфорсодержащих хелатных смол, а также описываются методы колориметрического определения низких содержаний фосфора в водах, хроматографические, гравиметрические и спектрометрические методы определения фосфора, методы газовой хроматографии и классического химического анализа.

В целом книга "Фосфор в окружающей среде" содержит много новых и ценных сведений, отличается оригинальной постановкой ранее разработанных проблем и, бесспорно, отражает новейшие достижения науки за рубежом. Можно надеяться, что она будет с интересом прочитана советскими учеными разных специальностей.

В. Холодов

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемой читателю монографии всесторонне освещается роль фосфора в окружающей среде. Сложность подобной темы совершенно очевидна. Предполагается, что для серьезных ученых эта книга может быть как бы введением в огромный и непростой мир фосфора.

Фосфор в природе встречается во множестве форм и выполняет безграничное число сложных функций. Один ученый и даже какая-то одна научная дисциплина не в состоянии детально и полностью охватить всю сложность и широту вопросов, касающихся роли фосфора в природе. В настоящее время окружающая среда активно исследуется в самых разных областях научной и профессиональной деятельности: агрономии, астрономии, бактериологии, биологии, ботанике, геологии, гидрологии, зоологии, альгологии, вирусологии, ихтиологии, лимнологии, математике, медицине, метеорологии, минералогии, океанологии, сантехнике, в сфере государственного управления и многих-многих других. Большое число исследований посвящено изучению характеристик и свойств фосфора. Данная монография представляет собой сборник статей, написанных признанными в своих областях авторитетами из разных стран; в каждой статье фосфор рассматривается в каком-то одном определенном аспекте.

Сборник построен следующим образом: рассмотрение ведется как бы телескопически — от гигантских систем ко все более мелким системам и подсистемам до мельчайших микроскопических и субмикроскопических. Здесь представлены известные данные о нахождении фосфора в метеоритах и лунных образцах, о проявлениях его в геологических формациях Земли, в живых организмах и в составляющих эти системы молекулах и атомах. На этом фоне анализируются также поведение фосфора в озерах, реках и сточных водах и связанные с этим проблемы. Затем ход изложения меняется — освещается роль фосфора в экономике США, а завершается книга послесловием научного редактора — упрощенным общим обзором проблем фосфора в окружающей среде.

"Фосфор в окружающей среде" – это материалы для сравнительного изучения. Читатель заметит различия в содержании и стиле изложения темы и то, что различным аспектам "индивидуальности" фосфора придается разное значение. Читателю следует обратить внимание также и на другое: большинство статей, представленных в книге, можно сопоставлять между собой только при условии, что в основу их положены достоверные анализы. Без точной количественной оценки, без понимания форм нахождения и свойств фосфора любые выводы или прогнозы относительно поведения его в окружающей среде не выходят за рамки предположений или фантазий.

Сент-Луис, Миссури
Июнь 1972 *Э.Дж. Гриффит*

ОТ РЕДАКТОРОВ

С самого начала при подготовке книги было решено, что дискуссии, развернувшиеся вокруг фосфора в последние два десятилетия, не должны отразиться на ее содержании. Мы не собирались брать на себя непосильную задачу спорить с мнениями, которые основаны больше на эмоциях, чем на знании, и считали, что должны поместить в книге о фосфоре только строго научные данные, полученные в разных отраслях знания. Предполагалось, что читатель, вооружившись тем объемом достоверных сведений, который возможно поместить в одном томе, сможет прийти к собственной объективной оценке роли фосфора в окружающей среде.

Несмотря на то что все было задумано так "идеально", на деле это оказалось невыполнимым. Каждый автор, участвовавший в сборнике, безусловно, должен был иметь право изложить свое субъективное мнение, основанное на собственном опыте и суждениях. Следовательно, единственной приемлемой позицией редакторов мог быть нейтралитет. Итак, мнения, выраженные в книге, — это мнения авторов, и они не обязательно отражают взгляды редакционной коллегии, организаций, которые поддерживают эту работу, и издателей.

1

ФОСФОР В МЕТЕОРИТАХ И ЛУННЫХ ОБРАЗЦАХ

К.Б. Мур

Профессор геохимии, директор Центра исследований метеоритов,
Университет штата Аризона, Темп, Аризона

РАСПРОСТРАНЕНИЕ В МЕТЕОРИТАХ

Фосфор — один из 20 наиболее распространенных элементов Солнечной системы, хотя, как показано в табл. 1, за исключением хлора, его содержания ниже по сравнению с другими элементами третьего периода периодической таблицы Менделеева. Согласно правилам Оддо и Харкинса, к наиболее распространенным относятся элементы с низкими атомными весами, но ядра с нечетными массовыми числами значительно менее распространены, чем соседние ядра с четными массовыми числами. Природный фосфор состоит из единого ядра $^{31}_{15}P$. Это

Таблица 1

Относительные атомные содержания элементов третьего периода периодической таблицы Д.И. Менделеева

Атомный номер	Элемент	Относительные содержания элементов в космосе	
		Кэмерон [11]	Гоулс [26]
10	Ne	$2{,}36 \cdot 10^6$	$4{,}4 \cdot 10^6$
11	Na	$6{,}32 \cdot 10^4$	$3{,}5 \cdot 10^4$
12	Mg	$1{,}05 \cdot 10^6$	$1{,}04 \cdot 10^6$
13	Al	$8{,}51 \cdot 10^4$	$8{,}4 \cdot 10^4$
14	Si	$1{,}00 \cdot 10^6$	$1{,}00 \cdot 10^6$
15	P	$1{,}27 \cdot 10^4$	$8{,}1 \cdot 10^3$
16	S	$5{,}06 \cdot 10^5$	$8{,}0 \cdot 10^5$
17	Cl	$1{,}97 \cdot 10^3$	$2{,}1 \cdot 10^3$
18	Ar	$2{,}28 \cdot 10^5$	$3{,}4 \cdot 10^5$

ядро, вероятно, образовалось в результате нейтронного захвата при *s*-процессе [4].

Анализы метеоритов показывают, что фосфор представляет собой второстепенный, но повсеместный элемент, обнаруженный во многих типах метеоритов. В табл. 2 приведены содержания фосфора

в каменных и каменно-железных метеоритах. Для сравнения вычислены атомные содержания фосфора, отнесенные к 10^6 атомам кремния. Ранние определения фосфора были выполнены с небольшой степенью точности. Данные, приведенные в табл. 2, основаны на современных рентгено-флуоресцентных или химических колориметрических анализах. Величины содержаний фосфора для хондритов ниже, чем приводилось в более ранних компиляциях. Этим объясняются различия между величинами содержания в табл. 2 и 1. Для табл. 1 Кэмерон [11] использовал содержания в I типе углеродистых хондритов для вычисления содержаний в космосе, тогда как Гоулс [26] предпочел анализы

Таблица 2

Содержание фосфора (вес. % в виде P) в каменных и каменно-железных метеоритах

Тип метеорита	Число определений	Пределы содержаний	Среднее содержание	Атомные количества на 10^6 Si	Литература
Хондриты					
C-1 (углеродистый, тип I)	1	—	0,08	7000	[45]
C-2 (углеродистый, тип II)	3	—	0,09	6200	[45]
C-3 (углеродистый, тип III)	4	0,10—0,11	0,11	6400	[45]
H (бронзит)	12	0,10—0,11	0,11	5800	[45]
L (гиперстен)	20	0,08—0,11	0,10	4800	[45]
LL (амфотериты)	11	0,08—0,18	0,11	5300	[33]
E-4 (энстатит, тип I)	2	0,20—0,21	0,20	10600	[45]
E-5 (энстаит, промежуточный)	1	—	0,19	9100	[45]
E-6 (энстатит, тип II)	4	0,11—0,13	0,12	5600	[45]
Бедные кальцием ахондриты					
Энстатит	1	—	0,008	260	[45]
Гиперстен	2	0,005—0,006	0,006	220	[45]
Чэссигнит	1	—	0,03	1550	[16]
Урейлиты	3	0,03—0,04	0,03	1420	[47]
Богатые кальцием ахондриты					
Ангрит	1	—	0,06	2600	[42]
Накпит	1	—	0,05	2000	[27]
Говардиты	1	—	0,04	1600	[45]
Эвкриты	6	0,04—0,06	0,04	1600	[15]
	2	0,04—0,05	0,04	1600	[45]
Каменно-железные метеориты					
Мезосидериты					
Силикат	9	0,11—0,64	0,36	—	[37]
Металл	9	—	0,21	—	[9]
Валовое содержание	4	0,25—0,54	0,38	30000	[38]
Палласиты	14	—	0,16	—	[9]
Металл	4	0,05—0,37	0,16	—	[31]
Оливин	1	0,08	0,08	—	[31]

II типа углеродистых хондритов как более представительные в отношении содержаний в солнечной системе и в космосе.

Химики-аналитики дают содержание фосфора в каменных метеоритах в виде P_2O_5, но в металлической фазе этих метеоритов были описаны включения шрейберзита (железо-никелевого фосфида); действительная форма проявления фосфора, приведенного в валовом химическом анализе, неопределенна. Мэйсон [30] дал общее описание различных классов метеоритов. Номенклатура хондритов, использованная в табл. 2, заимствована из работы Ван-Шмуса и Вуда [44]. Вообще содержание фосфора в хондритах, по-видимому, весьма постоянно. Более высокое содержание фосфора может быть в обогащенном летучими компонентами (C, N, S, H) I типе углеродистых хондритов, более низкое – в маложелезистых хондритах L и LL. В высокожелезистых энстатитовых хондритах E-4 содержание фосфора значительно выше, чем в энстатитовых хондритах E-6. Если обе эти кажущиеся тенденции справедливы, то существуют, по-видимому, два механизма, контролирующие распределение фосфора. Первый состоит в концентрации фосфора в обогащенной летучими компонентами низкотемпературной фазе углеродистых хондритов, второй – в отделении его от металлической железоникелевой фазы простых и энстатитовых хондритов.

Как обедненные, так и обогащенные кальцием ахондриты характеризуются относительно низкими содержаниями фосфора. Эти метеориты, вероятно, подверглись фракционированию и кристаллизации посредством процесса, подобного магматическому, в результате чего фосфор отделился от силикатной фазы. Однако каменно-железные мезосидериты имеют относительно высокие содержания фосфора в силикатной и металлической фазах. Такое необычное распределение фосфора, несомненно, сыграет существенную роль в разрешении проблемы происхождения этих распространенных метеоритов. В каменно-железных палласитах фосфор обнаружен в первичной металлической фазе, хотя в палласите Спрингуотер фосфор обнаружен в магниево-фосфатном минерале фаррингтоните.

Определение концентрации фосфора существенно для полного анализа железных метеоритов. В последних анализах 100 железных метеоритов, приведенных в работе Мура и др. [35], отмечались содержания фосфора в диапазоне 0,02–0,94 вес %. В железных метеоритах фосфор присутствует в виде либо растворенного интерстициального фосфора в металлической фазе, либо железо-никелевого фосфида–минерала шрейберзита. Доан и Гольдстейн [13] подчеркнули, что суммарный фосфор в железных метеоритах, содержащих макроскопический шрейберзит, обычно недооценивали. В образцах железных

фосфаты обнаружены в других классах метеоритов, формировавшихся, очевидно, в более изменчивых физико-химических условиях. Метеоритный минерал витлокит был впервые установлен Меррилом [34] и охарактеризован Шенноном и Ларсеном [41]. Вначале они назвали этот минерал меррилитом в честь Меррила, но более позднее исследование Фухса [19] показало, что он идентичен лучше изученному земному минералу витлокиту. Детальное исследование, проведенное методом электронного микрозондирования Ван-Шмусом и Риббе [43], подтвердило выводы Фухса. Они установили, что хлорапатит имеет состав $Ca_5(PO_4)_3(Cl_{0,8}F_{0,1}OH_{0,1})$, а витлокит можно представить формулой $MgO \cdot 0{,}15Na_2O \cdot 0{,}02FeO \cdot P_2O_5$. Фухс [21] дает подобные составы витлокита по анализам различных типов метеоритов. Витлокит имеет весьма постоянный состав с небольшими отклонениями, указывающими на различия в химических обстановках формирования этого минерала. Как витлокит, так и хлорапатит встречаются в метеоритах в виде неправильных, неравномерно распределенных зерен. В более перекристаллизованных хондритах наблюдались зерна размером до 100 мкм.

В менее перекристаллизованных обычных и углеродистых хондритах, богатых хондрами, фосфат обнаружен в виде маленьких, трудно распознаваемых гранул. Интересен тот факт, что хлорапатиты метеоритов отличаются от преимущественно фторапатитов земных пород. В сильно восстановленных энстатитовых хондритах фосфатные минералы не установлены. В энстатитовых хондритах фосфор присутствует, по-видимому, в шрейберзите.

В обогащенных металлом железных и каменно-железных метеоритах в последнее время были обнаружены редкие фосфаты. В некоторых троилитовых модулях железных метеоритов были диагносцированы минералы графтонит, саркопсид, витлокит, брианит и панетит в ассоциации со шрейберзитом. Станфилдит отмечался в обоих типах каменно-железных метеоритов — мезосидеритах и палласитах. Сообщалось также, что палласит содержит фаррингтонит и витфилдит. Рассмотрение термодинамических свойств этих минералов показывает, что железным метеоритам свойственна некоторая относительная степень окисления, приблизительно равная степени окисления обычных хондритов, и что она выше по сравнению с сильно восстановленными энстатитовыми хондритами.

Роль восстановленного фосфора в железных метеоритах и особенности тройной системы Fe–Ni–P были изучены Гольдстейном и Огилви [25], Бухвальдом [8], Эксоном [6], Комерфордом [12], Доаном и Гольдстейном [13] и Ридом [40]. В железных метеоритах шрейберзит встречается в нескольких хорошо различимых формах. Макроско-

пически кристаллы могут иметь форму иероглифов или тонких лейст, известных под названием пластинок Брезины (фиг. 1)

Эти кристаллы шрейберзита, по-видимому, образовались из жидкого металла в процессе первичной кристаллизации материнских тел метеоритов. Микроскопические фосфиды могут формироваться на границе камасит – тэнит, по мере того как охлаждение достигает поля $X + Y$ фазовой диаграммы железо – никель. Небольшие ромбические



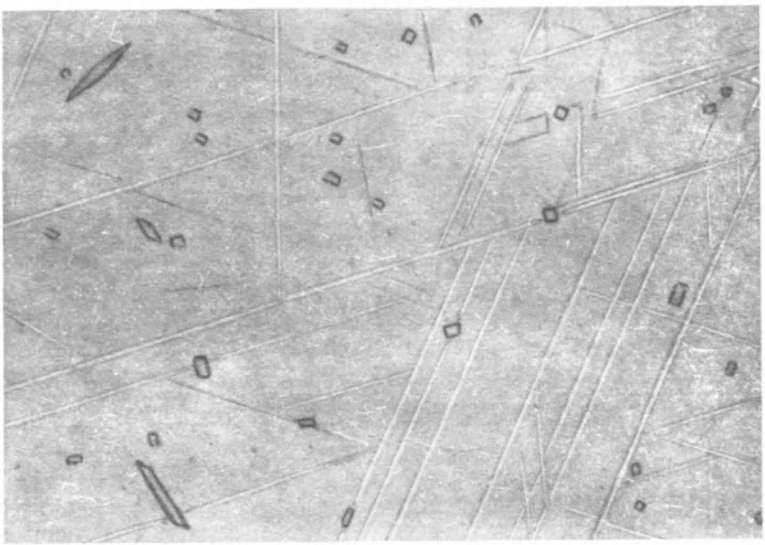
Фиг. 1. Крупные кристаллы шрейберзита в полированном и протравленном шлифе Карлтонского железного метеорита.

Удлиненные кристаллы окружены сноповидными агрегатами камасита, для которых характерна мелкозернистая структура Видманштаттена. Масштаб 1 см. Фотография Дж. Фостера.

кристаллы шрейберзита, обычно называемые рабдитами, при низких температурах часто образуются из камасита (фиг. 2). Фосфор, входящий в состав этих кристаллов, диффундирует из охлаждающихся кристаллов камасита. Рид [40] показал, что содержание фосфора в камасите может изменяться от 0,02 до 0,2 вес.%, тогда как в граничащем с ним тэните содержание фосфора ниже в 3 и более раз. Путем исследования фазовой диаграммы Fe–Ni–P Доан и Гольдстейн [13] пришли к выводу, что структуры фосфидов можно объяснить спецификой состава метеоритов, относительной устойчивостью фазы Fe–Ni–P, а также

диффузией никеля и фосфора в твердом состоянии. Формы фосфидов, обнаруженные в метеоритах, дают информацию об истории их охлаждения.

Кроме обычного фосфида шрейберзита $(Fe, Ni)_3P$, Бьюзек [10] диагносцировал новый минерал – барринжерит $(Fe, Ni)_2P$. Этот минерал установлен в палласите Оллаг. Он пришел к выводу, что присутствие этого минерала, встречающегося вместе со шрейберзитом,



Фиг. 2. Микроскопические ромбоэдрические кристаллы шрейберзита (рабдиты) в полированном и протравленном шлифе железного метеорита Блади-Бейсин.

Длинные прямые линии представляют собой линии Ньюмана, или плоскости скольжения, образовавшиеся в результате ударного воздействия. Масштаб 0,2 мм. Фотография П. Бьюзека.

свидетельствует о существовании в метеорите состояния локального неравновесия. Никель-железный силицид, впервые установленный Рамдором [39] в железном метеорите Хорс-Крик, охарактеризован Фредриксоном и Гендерсоном [17]. Они назвали этот минерал перриитом и определили его состав (вес.%): Ni – 81, Si – 12, Fe – 3, P – 5.

Можно сделать интересные расчеты о роли внеземного фосфора в гидросфере Земли. По существующим оценкам поступление метеоритного материала на Землю составляет 100 т, или 10^8 г, в сутки. Если принять 0,1% как количество фосфора, содержащегося в этом метеоритном материале, то поступление внеземного фосфора на Землю составляет около $3{,}7 \cdot 10^7$ г/год. Если около 70% этого материала попадает в океаны и океаны имеют массу $1{,}4 \cdot 10^{24}$ г, то

это означает поступление $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ мг/год фосфора на 1 л воды океана. Это довольно незначительное количество в сравнении с 0,07 мг/л фосфора, присутствующего в настоящее время в воде океанов, и вряд ли его можно считать главным источником фосфора. Если приведенные выше цифры суммировать за $4{,}6 \cdot 10^9$ лет развития Земли, то поступление метеоритного фосфора в воду океанов может составить 0,12 мг/л, что приблизительно соответствует тому, что мы имеем в настоящее время. Возможно также, что эта цифра незначительна по сравнению с количеством фосфора, которое прошло через океаны в результате многократно повторяющихся циклов в процессе выветривания пород и развития биосферы на протяжении геологического времени, однако поступление метеоритного фосфора является единственным новым источником фосфора на Земле.

ЛУННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Первые исследования лунных образцов, полученных "Аполлоном-11" показали, что в каждом из проанализированных образцов фосфор присутствует в виде второстепенного элемента. По анализам, проделанным рядом исследователей[1] [1], не обнаружено значительных вариаций состава образцов в зависимости от лабораторий, аналитических методов или типов пород. Содержания P_2O_5 в мелкозернистых пористых базальтах типа A варьируют в диапазоне 0,04–0,19 вес.%. В средне-крупнозернистых базальтах типа B содержания P_2O_5 составляют 0,04–0,23 вес.%, в брекчиях типа C – от 0,08 до 0,15%, тогда как в лунном реголите или тонкозернистом материале – от 0,06 до 0,32%. Между различными типами пород по содержанию фосфора нет явно значительных различий. Отдельные анализы обломков стекла в лунном реголите дали сходные результаты. На основе выборочных химических анализов Агрелл и др. [2] рассчитали нормативные содержания апатита методом CIPW, которые соответствуют для образцов типа A 0,09%, типа B 0,09%, типа C 0,17%, типа D 0,12%. Андерсон и др. [5] рассматривают низкие отношения P_2O_5/K_2O в лунных стеклах как свидетельство того, что Луна восстановлена сильнее, чем Земля, и что часть лунного фосфора была растворена в металлической фазе. Несколько исследователей, включая Адлера и др. [1], Гольдстейна [24], Кейля и др. [29], обнаружили фосфор в богатых никелем и железом частицах из брекчий и мелкозернистого материа-

[1] Результаты начальных исследований лунных образцов "Аполлона-11" были опубликованы в Science, 167, 449–784 (1970) и Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, 1–3, *Levinson A.A., Ed.*, Pergamon Press, New York, 1970. Вследствие большого количества и сходства анализов ссылки на отдельные работы не приведены.

ла. Эти частицы, возможно, метеоритного происхождения.В безникелевом металлическом железе из лунных базальтов ни фосфора, ни фосфидов установлено не было. Фухс [22], Френч [18] и Браун [7] отметили присутствие фторапатита в лунном базальте. Кроме того, Алби и Ходос [3] описали хлорфторапатит и витлокит в одном образце лунного мелкозернистого материала.

Близость количеств общего фосфора в лунном мелкозернистом материале и брекчиях в сравнении с лунными базальтами обусловлена тем фактом, что мелкозернистый материал произошел преимущественно из разрушенного лунного базальта. Так как в метеоритном материале лишь незначительно больше фосфора, чем в лунных базальтах, то 1–2% метеоритного материала, добавленного в лунный мелкозернистый материал, не представляет собой существенной доли содержания общего фосфора. Поскольку фосфор в условиях лунной поверхности не является летучим элементом, он не подвержен обеднению, вызванному ударными эффектами, подобно летучим элементам, таким, как сера.

Последующие исследования лунных образцов "Аполлона-12" и "Аполлона-14" показали присутствие обломков с более высокими содержаниями фосфора, чем в базальтах "Аполлона-11". Этот существенно стекловатый материал, относящийся предположительно к платобазальту, был назван криипом (KREEP), так как он характеризуется относительно высокими содержаниями калия (K), редких земель (REE) и фосфора (P). Анализами микрозондирования в этом материале установлены содержания P_2O_5 0,2–1,5 вес.%. Некоторые образцы мелкозернистого материала "Аполлона-12" содержат до 50% криипа. Полагают, что образцы мелкозернистого материала "Аполлона-11" могли содержать до 10% криипа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adler I., Walter L.S., Lowman P.D., Glass B.P., French B.M., Philpotts J.A., Heinrich K.J.F., Goldstein J.I.*, Science, **167**, 590, 1970.
2. *Agrell S.O., Scoon J.H., Muir I.D., Long J.V.P., McConnell J.D.C., Peckett A.*, Science, **167**, 583, 1970.
3. *Albee A.L., Chodos A.A.*, Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, *Levinson A.A.*, Ed., Pergamon Press, New York, 135, 1970.
4. *Aller L.H.*, The Abundance of the Elements, Interscience, New York, 1961.
5. *Anderson A.T., Grewe A.V., Goldsmith J.R., Moore P.B., Newton J.C., Olsen E.J., Smith J.V., Wyllie P.J.*, Science, **167**, 587, 1970.
6. *Axon H.J.*, Prog. Mater. Sci., **13**, 184, 1968.
7. *Brown G.M.*, Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, *Levinson A.A.*, Ed., Pergamon Press, New York, 195, 1970.
8. *Buchwald V.F.*, Acta Polytech. Scand, Chem. Met. Ser., No. 51, 46, 1966.
9. *Buddhue J.D.*, Pop. Astron., **54**, 149, 1946.
10. *Buseck P.R.*, Science, **165**, 169, 1969.

11. *Cameron A.G.W.*, Origin and Distribution of the Elements, Ahrens, Ed., Pergamon Press, Oxford, 125, 1968.
12. *Comerford M.F.*, Meteorite Research, *Millman P.M.*, Ed., Reidel, Holland, 780, 1969.
13. *Doan A.S., Jr., Goldstein J.I.*, Meteorite Research, *Millman P.M.*, Ed., Reidel, Holland, 763, 1969.
14. *Dufresne E.R., Roy S.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **24**, 198, 1961.
15. *Duke M.B., Silver L.T.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1637, 1967.
16. *Dyakonova M.I., Kharitonova V.Y.*, Meteorit., **18**, 66, 1960.
17. *Fredriksson K., Henderson E.P.*, Trans. Am. Geophys. Union, **46**, 121, 1965.
18. *French B.M.*, Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, *Levinson A.A.*, Ed., Pergamon Press, New York, 1970.
19. *Fuchs L.H.*, Science, 137, 425, 1962.
20. *Fuchs L.H.*, Science, 158, 910, 1967.
21. *Fuchs L.H.*, Meteorite Research, *Millman P.M.*, Ed., Reidel, Holland, 683, 1969.
22. *Fuchs L.H.*, Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, *Levinson A.A.*, Ed., Pergamon Press, New York, 475, 1970.
23. *Fuchs L.H., Olsen E., Henderson E.P.*, Abstracts, 29th Annual Meetings of the Meteoritical Society, 12, 1966.
24. *Goldstein J.I.*, Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, *Levinson A.A.*, Ed., Pergamon Press, New York, 499, 1970.
25. *Goldstein J.I., Ogilvie R.E.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 623, 1963.
26. *Goles G.*, Handbook of Geochemistry, *Wedepohl K.H.*, Ed., Springer-Verlag, New York, 116, 1969.
27. *Greenland L.*, Ph.D. Thesis, Australian National University, Canberra, 1964.
28. *Haidinger*, Ann. Phys., 72, 580, 1847.
29. *Keil K., Prinz M., Bunch T.E.*, Science, **167**, 597, 1970.
30. *Mason B.*, Meteorites, Wiley, New York, 1962.
31. *Mason B.*, Am. Mus. Novit., No. 2163, 1963.
32. *Mason B.*, Am. Mineralog., **52**, 307, 1967.
33. *Mason B., Wiik H.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 533, 1964.
34. *Merrill G.P.*, Am. J. Sci., **43**, 322, 1917.
35. *Moore C.B., Lewis C.F., Nava D.*, Meteorite Research, *Millman P.M.*, Ed., Reidel, Holland, 738, 1969.
36. *Olsen E., Fredriksson K.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, 459, 1966.
37. *Powell B.N.*, Ph. D. Thesis, Columbia University, New York, 1969.
38. *Prior G.T.*, Miner, Mag., **18**, 151, 1918.
39. *Ramdohr P.*, J. Geophys. Res., **68**, 2011, 1963.
40. *Reed S.J.B.*, Meteorite Research, *Millman P.M.*, Ed., Reidel, Holland, 749, 1969.
41. *Shannon E.V., Larsen E.S.*, Am. J. Sci., **9**, 250, 1925.
42. *Urey H.C., Craig H.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **4**, 36, 1953.
43. *Van Schmus W.P., Ribbe P.H.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **33**, 637, 1969.
44. *Van Schmus W.R., Wood J.A.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 747, 1967.
45. *Von Michaelis H., Ahrens L., Willis J.P.*, Earth Planet. Sci. Lett., **5**, 387, 1969.
46. *Wasson J.T.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 161, 1967.
47. *Wiik H.B.*, не опубликовано.

2

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ЛИТОСФЕРЕ

В.Е. Маккелви

Директор Геологической службы США, Вашингтон

Фосфор среди наиболее распространенных элементов земной коры занимает 11-е место. Однако в породах, которые слагают бóльшую часть земной коры, его содержание составляет только около 0,1%, и поэтому геохимически он относится к категории элементов-примесей. Тем не менее фосфор — породообразующий элемент в том смысле, что он входит в состав большинства пород, достаточно распространен и обычно фигурирует в полных химических анализах, а также в том смысле, что некоторые породы состоят преимущественно из фосфорсодержащих минералов.

Хотя фосфор может быть как отрицательно трехвалентным, так и положительно пятивалентным, в литосфере он встречается почти исключительно в виде положительно пятивалентного иона, который входит в состав иона ортофосфата PO_4^{3-}. Известно около 200 минералов, содержащих 1% и более P_2O_5. Но бóльшая часть фосфора в земной коре присутствует в минералах группы апатита $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(F, Cl, OH)$. В изверженных и метаморфических породах наиболее распространен минерал фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, но в фосфоритах осадочного происхождения типичный минерал фосфора представлен карбонат-фторапатитом [1, 38]. Пожалуй, второй важной формой нахождения фосфора в литосфере является присутствие его в силикатных минералах изверженных пород, где он замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах. В породах, проанализированных Коритнигом [35], приблизительно от 2 до 26% общего количества фосфора находится в этой форме.

Поскольку в литосфере фосфор встречается только в пятивалентном состоянии, окислительно-восстановительный потенциал среды не влияет на его растворимость. Однако растворимость апатита в значительной степени зависит от pH. Он слабо растворим в нейтральных и щелочных водах при pH ниже 7–8, и его растворимость повышается с возрастанием кислотности, уменьшением жесткости и понижением температуры. Апатит менее растворим, чем карбонат

кальция и некоторые другие минералы, с которыми он ассоциируется во многих проявлениях, поэтому он может образовывать остаточные концентрации, тогда как другие минералы выщелачиваются в процессе выветривания. В субтропических и тропических условиях апатит разрушается в результате выветривания и, хотя часть фосфора может быть переотложена в форме фосфатов алюминия, таких, как вавеллит $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, большая часть его выщелачивается в ходе дальнейшего развития выветривания.

Фосфор – существенный компонент каждой живой клетки и поэтому наличие фосфора в клетке обусловливает существование растительного и животного мира. И наоборот, биологические процессы влияют на распределение фосфора и его концентрацию на некоторых месторождениях.

Таким образом, распределение фосфора в литосфере есть функция его поведения в различных процессах: магматических, выветривания, осадочных и биологических. Однако в приводимом ниже кратком описании распределения фосфора внимание сконцентрировано не столько на самих этих процессах, сколько на их продуктах, в которых отражается распространенность фосфора в магматических, осадочных и метаморфических породах и в месторождениях, где он образует особенно большие концентрации.

ФОСФОР В ПОРОДАХ

Магматические породы

Распределение фосфора в магматических породах хорошо показано в прекрасной сводке Нокколдса [46], где средние химические и минеральные нормативные составы магматических пород вычислены по 2507 анализам. Предложенная Нокколдсом классификация магматических пород и средние содержания P_2O_5 [1)] в различных типах этих пород приведены в табл. 1. Средние содержания P_2O_5 в различных типах плутонических пород нанесены на треугольник составов на фиг. 1. Здесь изображены также петрохимические поля групп пород и индивидуальные типы пород в координатах содержаний кремнезема (SiO_2), щелочей ($Na_2O + K_2O$) и суммы кальция, магния, железа ($CaO + MgO + FeO + Fe_2O_3$).

---

[1] В данной работе фосфор обозначается в виде P_2O_5, как это принято при обозначении результатов химических анализов пород. Для того чтобы перевести P_2O_5 в P, следует процентное содержание P_2O_5 умножить на 0,436.

Таблица 1

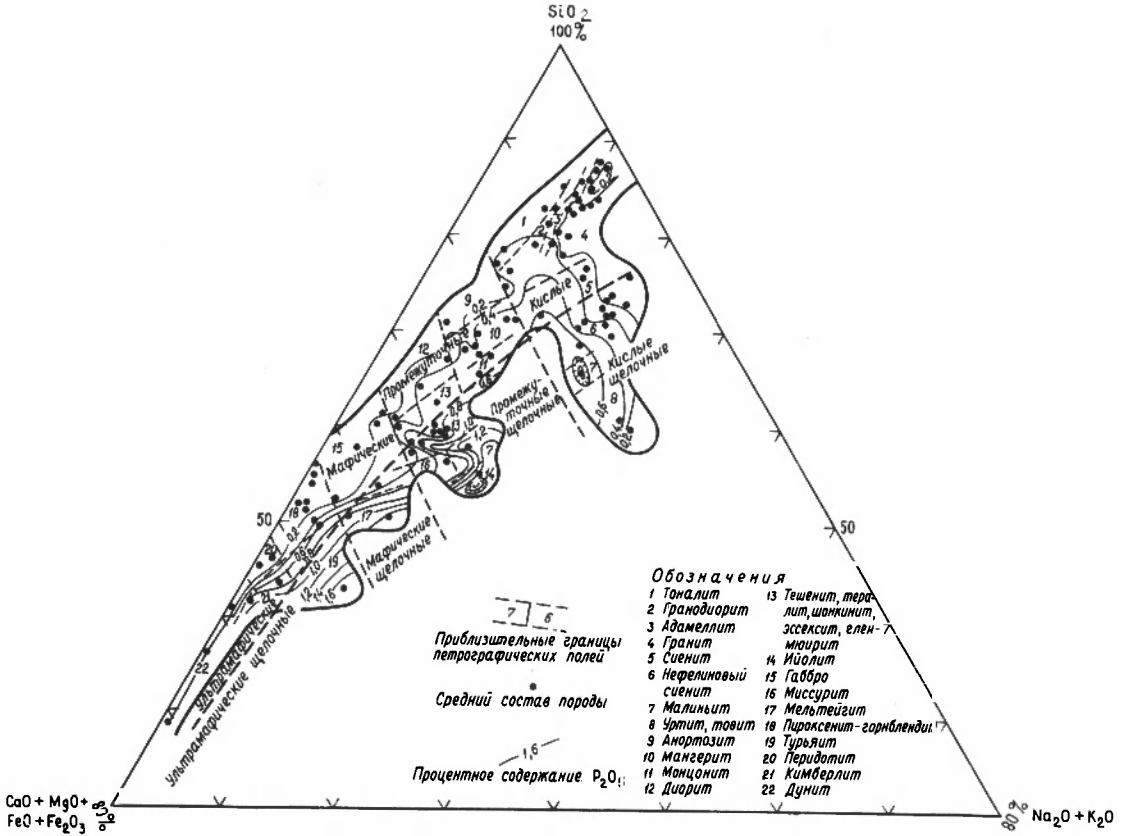
Классификация магматических пород и среднее процентное содержание в них P_2O_5 (по данным Нокколдса [46])[1]

Породообразующие минералы		Существенно калиевые полевые шпаты и кальцийсодержащие плагиоклазы				Нет существенных содержаний полевых шпатов (< 10% любого полевого шпата)
Существенные минералы	Существенно щелочные полевые шпаты (калишпат или альбит либо оба эти минерала вместе)	Калишпата > 60% общего содержания полевых шпатов	Калишпата 60—40% общего содержания полевых шпатов	Калишпата 40—10% общего содержания полевых шпатов	Калишпата < 10% общего содержания полевых шпатов	
Кварца > 10% породы	Щелочные граниты — 0,14 (Щелочные риолиты[2]) — 0,07 Субщелочные граниты — 0,07 (Субщелочные риолиты) — 0.03	Известково-щелочные граниты — 0,18 (Известково-щелочные риолиты[2]) — 0,07	Адамеллиты — 0,20 (Деллениты[2]) — 0,12	Гранодиориты — 0,21 (Риодациты[2]) — 0,17	Тоналиты — 0,21 (Дациты[2]) — 0,17	
Содержание кварца или фельдшпатоидов несущественно (< 10%)	Щелочные сиениты — 0,19 (Щелочные трахиты) — 0,18 Субщелочные сиениты — 0,17 (Субщелочные трахиты) — 0,12	Известково-щелочные сиениты: лейкократовые — 0,38 меланократовые — 0,70 (Известково-щелочные трахиты) — 0,20	Монцониты — 0,44 (Латиты) — 0,49	Известково-щелочные мангериты — 0,43 (Известково-щелочные долериты) — 0,33 Щелочные мангериты — 0,63 (Щелочные долериты) — 0,66	Диориты — 0,35 (Андезиты) — 0,28 (Щелочные андезиты) — 0,52 Габбро — 0,24 (Толеитовые базальты) — 0,23 Щелочные габбро — 0,44 (Щелочные базальты) — 0,39	Пироксениты — 0,09 Щелочные пироксениты — 0,59 Перидотиты — 0,05 Щелочные перидотиты — 0,38

Фельдшпатоидов >10% породы	Нефелиновые сиениты — 0,19 (Фонолиты) — 0,17 Малиньиты — 0,71	Нефелиновые монцониты — 0,45 (Нефелиновые латиты) — 0,37	Эссекситы — 0,48 (Нефелиновые орданчиты) — 0,60 Гленмюириты — 0,66	Тералиты — 0,31 (Нефелиновые тефриты) — 0,35 Тешениты — 0,50 (Анальцимовые тефриты) — 0,67	Ультращелочные породы — 0,02—1,68 (Нефелиниты и т.д.) — 0,35—1,02

[1] Названия плутонических пород даны без скобок, а названия эффузивных аналогов — в скобках.

[2] Включают обсидианы соответствующих составов.



Ф и г. 1. Петрохимические поля плутонических пород (по Ноккопдсу [46]) и содержания в них P_2O_5.

В этих анализах среднее содержание P_2O_5 в магматических породах различных типов варьирует от 0 до 1,68%. Дуниты, перидотиты, пироксениты, анортозиты, а также некоторые типы гранитов и сиенитов обычно содержат менее 0,1% P_2O_5. Щелочные породы среднего, мафического и ультрамафического состава, такие, как щелочные пироксениты, щелочные габбро, щелочные мангериты и монцониты, обычно содержат более 0,40% P_2O_5. Ультращелочные породы, такие, как турьяиты, мельтейгиты, ийолиты и малиньиты, имеют наиболее высокие содержания P_2O_5 – до 1,68% в средних Нокколдса [46] и до 3,5% в отдельных анализах пород [2].

В породах, в состав которых входит менее 10% суммы нормативных силикатов кальция, магния и железа, содержание фосфатов, за редким исключением, повышается с возрастанием количества компонентов кальция, магния и железа независимо от содержания щелочей или с увеличением количества нормативных фельдшпатоидных минералов. В породах, состоящих на 10% из суммы минералов кальция, магния и железа, содержание P_2O_5 обычно повышается с возрастанием количества щелочей и нормативных фельдшпатоидных минералов.

В характере распределения нормативных ильменита и магнетита много общего с распределением нормативного апатита, причем наиболее существенные исключения отмечены для пород, содержащих приблизительно более 2% апатита. Как показали Фогт [63] и Пекора [49], эти элементы не являются геохимически родственными. Поэтому общность их поведения должна отражать сходство поведения их минералов в силикатных расплавах.

Большинство плутонических пород кремнекислого, промежуточного либо субкремнекислого состава обычно имеет более высокое содержание фосфатов, чем их вулканические эквиваленты. Однако для некоторых щелочных и ультращелочных разностей, таких, как монцониты, щелочные мангериты, эссекситы, тералиты и тешениты, справедлива обратная картина.

Помимо широкой распространенности в обычных магматических породах, фосфаты – также в форме апатита – слагают основную массу некоторых пород магматического происхождения обычно в ассоциации и генетической связи с обогащенными фосфатами ультращелочными породами, упомянутыми выше. Эти породы будут рассмотрены в разделе о магматогенных месторождениях апатита.

Таким образом, по содержанию фосфатов магматические породы варьируют в широких пределах, даже если их рассматривать с позиций главных групп пород (табл. 2). Поэтому оценки средних содержаний зависят от предполагаемой распространенности различных

типов пород, и, так как кремнекислые породы более распространены в верхней части континентальной коры по сравнению с нижней частью и с океанической корой, такие оценки зависят также от того, какая часть земной коры принимается в расчет.

Подходя к проблеме с точки зрения состава магматических пород, который соответствовал бы осадкам, из них произошедшим, — главным образом магматических пород верхней части континентальной коры, — Конуэй [8], Гольдшмидт [22], Кюнен [36], Викман [68], Тейлор [61], Хорн и Адамс [27] и Бротцен [5] дают оценку содержания P_2O_5 в средних магматических породах в 0,27; 0,22; 0,28; 0,24; 0,25 и 0,27% соответственно. Однако, принимая в расчет наиболее обычные типы пород в соответствии с их наблюдаемой распространенностью в различных частях континентов, Кнопф [33], Фогт [63], Граут [23], Соловьев (см. в работе Ронова и Ярошевского [55]) и

Таблица 2

Средний процентный состав главных групп магматических пород [46]

	Кремнекислые[1]	Промежуточные[2]	Субкремнекислые[3]	Ультрамафические[4]
SiO_2	68.9	54.6	48.4	43.8
TiO_2	0,5	1,5	1,8	1,7
Al_2O_3	14.5	16,4	15,5	6,1
Fe_2O_3	1,7	3,3	2,8	4,5
FeO	2,2	5,2	8.1	8,7
MnO	0.07	0,15	0,17	0,18
MgO	1,1	3,8	8,6	22,5
CaO	2,6	6.5	10,7	10,1
Na_2O	3,9	4,2	2,3	0,8
K_2O	3,8	3,2	0,7	0,7
H_2O^+	0,6	0,7	0,7	0,6
P_2O_5	0,16	0,42	0.27	0,30
Процент верхней части континентальной коры[5]	86	1	13	<1

[1] Граниты, адамеллиты, гранодиориты, тонапиты и их вулканические аналоги.

[2] Сиениты, монцониты, мангериты, диориты и их вулканические аналоги.

[3] Габбро, нориты, анортозиты, троктолиты и базальты.

[4] Пироксениты, дуниты и перидотиты.

[5] Объемы только интрузивных пород. Цифры даны Ведеполем [66, стр. 244] на основании оценок нескольких авторов. Вулканические породы составляют лишь несколько процентов объема всех магматических пород верхней части континентальной коры; от них около 90% представлено толеитовыми базальтами и андезитами [55].

Ведеполь [66], используя анализы Нокколдса, приведенные в табл. 2, дали оценку средним содержаниям P_2O_5 в 0,26; 0,18; 0,16; 0,1 и 0,18% соответственно. За исключением одного случая, все эти оценки попадают в диапазон более низких содержаний P_2O_5, чем оценки, полученные из состава осадков.

Исходя из сейсмических данных, Пакайзер и Робинсон [47] сделали вывод о том, что нижняя часть континентальной коры состоит преимущественно из субкремнекислых пород и что она составляет около 55 вес.% континентальной коры в США. Экстраполируя эти данные на всю континентальную кору и используя анализы кремнекислых и субкремнекислых пород Нокколдса, можно заключить, что магматические породы континентальной коры содержат в среднем 0,23% P_2O_5.

В отличие от магматических пород континентальной коры, магматические породы океанической коры имеют почти полностью базальтовый состав. До последнего времени предполагалось, что они содержат в среднем около 0,3% P_2O_5, как, например, допускал Полдерваарт [53]. Однако, согласно А. Энгелю и С. Энгелю [17], около 1% океанической коры сложено щелочными базальтами, которые содержат в среднем около 0,48% P_2O_5, но основная масса ее сложена характерными толеитовыми базальтами с содержанием всего лишь 0,13% P_2O_5.

На основании наблюдаемого распределения пород в верхней части коры, а также принимая во внимание выводы А. и С. Энгелей, касающиеся состава океанической коры, А.Б. Ронов и А.А. Ярошевский [55] дали оценку составу всей литосферы и ее основных частей. Эти данные позволяют оценить содержание фосфатов в средней магматической породе в 0,22% P_2O_5, хотя, как таковые, они не были использованы для расчета А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским.

Осадочные породы

Вследствие трудности классификации осадочных пород, которая обусловлена тем фактом, что многие из них состоят из смеси материала различного происхождения и разных способов отложения, средний химический состав разновидностей осадочных пород не определен столь детально в сравнении с породами магматического происхождения, поэтому данные по средним содержаниям фосфатов в осадочных породах приведены преимущественно только для главных групп пород (табл. 3).

Судя по сходимости оценок, приведенных в табл. 3, песчаники, глинистые сланцы и карбонатные породы – важнейшие группы осадочных пород – содержат в среднем около 0,10; 0,17 и 0,07% P_2O_5 соответственно. Хотя эти породы в настоящее время обнажены на континентах, большинство из них относится к породам мелководного

морского происхождения. Глубоководные карбонатные отложения содержат около 0,1% P_2O_5, а глубоководные глины –0,3% и более (табл. 3). Различие в содержании фосфатов в этих породах отражает процессы химического и механического разделения компонентов материнских пород, которые происходили при выветривании, транспортировке и отложении осадков.

Таблица 3

Среднее процентное содержание P_2O_5 в обычных осадочных породах

Литература	Песчаники	Глинистые сланцы	Карбонатные породы	Глубоководные морские карбонаты	Глубоководные морские глины	Глубоководные кремнистые илы
[7, стр. 30]	0,08	0,17	0,04	–	0,30[1]	–
[27, стр. 285]	0,12	0,17	0,06	0,10	0,33	–
[55, стр. 41]:				0,11	0,21[1]	0,16
платформы	0,16	0,11	0,07	–	–	–
геосинклинали	0,11	0,15	0,10	–	–	–
[36, стр. 389]	0,08	0,17	0,04	0,18[2]	0,30[1] 0,21[3]	–
[34]	0,039	–	0,034	–	–	–
[16, стр. 123]	–	–	–	0,15	0,14	0,27
[60, стр. 373][4]	–	–	–	0,3[2]	0,2[1] 0,2[3]	0,13[5]
[9]	–	–	–	0,08	0,34	–
Другие[6]	0,1	0,16	0,067	–	0,24	–

[1] Красная глина.

[2] Глобигериновый, птероподовый и кокколитовый илы.

[3] Терригенная глина.

[4] Пересчитано Полдерваартом [53] с включением CO_2.

[5] Составлено из различных величин для разных типов илов по данным Суйковски [60].

[6] Песчаник – по оценке Петтиджона [51, стр. 515]; глинистый сланец – по оценке Ведеполя [67]; карбонатная порода – по оценке Гульдбрандсена и Кремера [25, стр. 125]; глубоководная глина – по оценке Кронана [11].

Можно кратко суммировать данные по средним содержаниям фосфатов в подгруппах и разновидностях осадочных пород. Согласно сводкам анализов песчаников, составленным Петтиджоном [51], ортокварциты содержат менее 0,02% P_2O_5, аркозы и литифицированные арениты (субграувакки) – в среднем 0,1% и граувакки – в среднем 0,2% P_2O_5. Последние состоят преимущественно из обломков пород и в меньшей степени подвержены выветриванию по сравнению с

обычными кластическими осадками, поэтому по составу они близки к материалу материнских пород. Это справедливо также в отношении описанных Гольдшмидтом [21] тиллитов, которые содержат в среднем 0,21% P_2O_5. Из современных океанических осадков известковистые пески и илы содержат в среднем 0,2 P_2O_5, а кремнистые илы 0,3% (данные Руби см. в работе Полдерваарта [53]). Большинство кремней содержит менее 0,1% P_2O_5, но некоторые кремни с обильными кремнистыми скелетными остатками содержат 0,2–0,8% P_2O_5 и более [10]. Морские битуминозные черные глинистые сланцы обычно богаче P_2O_5, чем другие глинистые сланцы, а черные глинистые сланцы, кремни и карбонатные породы, ассоциирующиеся с осадочными фосфоритами (которые будут описаны ниже), содержат примеси фосфоритовых зерен почти во всех пропорциях.

В эоценовой формации Грин-Ривер (Вайоминг) были найдены тонкие слои фосфатсодержащих известковистых доломитовых алевритов, которые обычно ассоциируются со слоями соленосной фации Грин-Ривер, состоящей из соли и троны $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [37]. В некоторых слоях соленосной фации Грин-Ривер встречается также брадлейит $Na_3PO_4 \cdot MgCO_3$ в ассоциации с шортитом $Na_2CO_3 \cdot 2CaCO_3$ и троной [18]; в щелочных инкрустациях здесь отмечено также несколько процентов $NaHPO_4$ [7]. Эти соединения образовывались, очевидно, в результате осаждения из озер с высокой соленостью и щелочностью, и, хотя известны другие такие озера, они в общем встречаются редко. В большинстве эвапоритовых месторождений как озерного, так и морского происхождения фосфатов мало или нет совсем [59].

Богатые железом осадочные породы постдокембрийского возраста характеризуются повышенными содержаниями фосфатов, и это справедливо для всех фаций, включающих лимонитовые, гематитовые, магнетитовые, шамозитовые и сидеритовые руды. Так, согласно сводке Джеймса [30], средние содержания P_2O_5 по анализам соответствующих руд варьируют от 0,91 до 1,78%, а для всей группы из 87 определений среднее содержание составляет 1,43%. Шлаки основного состава, полученные при производстве стали из чугуна, выплавляемого из таких руд, используются как фосфатное удобрение. Глаукониты (зеленые пески) обычно также фосфатоносны; среднее содержание P_2O_5 из небольшой группы анализов, представленных Джеймсом, составляет 0,56%, а среднее из 35 анализов зеленых песков Нью-Джерси, приведенных Мэнсфилдом [42], – около 1,0%. В зеленых песках фосфат встречается преимущественно в виде комочков и скелетных обломков апатита, перемешанных в различных пропорциях и явно не имеющих прямой химической связи с глауконитом. В некоторых железных

рудах фосфат также встречается в виде апатита, однако в болотных рудах типичен вивианит $Fe_3P_2O_8 \cdot 8H_2O$. В некоторых других железных рудах он также представлен железо- или алюминийсодержащим фосфатным минералом.

Докембрийские железные руды осадочного происхождения обычно лишь слабо фосфатоносны. Согласно сводки Джеймса, среднее содержание P_2O_5 по данным 41 анализа составляет всего лишь 0,21%.

Оценки относительной распространенности осадочных пород в континентальной коре расходятся весьма значительно. Как отметил Петтиджон [50], расчеты, основанные на распространенности осадочных пород в разрезах, поддающихся измерениям, значительно отличаются от тех, которые основаны на вычислениях количеств главных групп пород, подобных составу средней магматической породы, из которой они произошли. Таким образом, вычисленный средний литологический состав осадочных пород по полевым определениям включает 42–56% глинистых сланцев, 14–40% песчаников и 18–29% известняков, тогда как оценки, основанные на геохимических расчетах, включают 70–83, 8–12 и 5–14% соответственно тех же типов пород. Подсчеты среднего содержания P_2O_5 в осадочных породах континентальной коры отражают эти расхождения в весовых соотношениях различных типов пород. Так, по оценкам Кларка [7], глинистые сланцы составляют 80% осадочных пород континентальной коры, песчаники 15% и известняки 5%; среднее содержание P_2O_5 0,15%. По оценкам Полдерваарта, 52% глинистых сланцев, 27% песчаников и 21% известняков, среднее содержание P_2O_5 0,1%.

Обе оценки средних значений намного меньше, чем оценки средних содержаний фосфатов в магматических породах верхней части континентальной коры, если предполагать, что значительная часть фосфора, образовавшегося в результате выветривания магматических пород, отложилась в глубоководных условиях. Кюнен [36] использовал этот дефицит в балансе как один из методов оценки общего объема глубоководных осадков. Как видно из табл. 3, глубоководные глины имеют более высокие содержания фосфатов, чем осадочные породы континентальной коры. Хотя оценки распространенности различных типов океанических осадков и их общего объема значительно расходятся (см., например, работу Ведеполя [67]), большинство авторов указывает, что общее количество фосфата в полупелагических и пелагических осадках значительно больше, чем в осадках континентальной коры. Иллюстрацией этому служит табл. 4, составленная Хорном и Адамсом [27] на основании геохимических балансов и распространенности элементов.

Таблица 4

Распределение фосфата в осадочных породах, водах и породах, имеющих магматический источник [27]

Типы пород	Масса P_2O_5, 10^{14} т	Содержание P_2O_5 в породе, %
Продукты выветривания магматических пород	51,4	0,25
Осадки континентальных щитов	3,44	0,13
Осадки мобильных поясов — шельфов	11,12	0,14
Полупелагические осадки	23,18	0,31
Пелагические осадки	13,76	0,30
Погребенная вода	0,000237	—
Морская вода	0,00225	—

Метаморфические породы

Предполагается, что метаморфические породы обычно имеют существенно тот же состав, что и их магматические и осадочные эквиваленты. Это предположение особенно справедливо в отношении фосфора, учитывая большую химическую стойкость апатита — минерала, в котором обычно встречается фосфор в магматических, осадочных и метаморфических породах. Д.С. Коржинский (см. в работе Менерта [44]) располагает фосфор по геохимической стойкости в метаморфических процессах вслед за алюминием и титаном. Справедливость предположения об эквивалентности составов метаморфизованных и неметаморфизованных пород была подверждена также сравнениями, сделанными А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским [55] по наблюдаемым и вычисленным составам пород Балтийского и Украинского шитов и фундамента Русской платформы. Вследствие сложности характерных особенностей и происхождения метаморфических пород, что в свою очередь обусловило трудности их номенклатуры и классификации, средний состав оценен только для главных групп. Как показано в табл. 5 (см. также Кларк [7]), среднее содержание фосфата в этих группах варьирует от 0,1 до 0,3% — точно так же, как и для обычных магматических и осадочных пород.

Хотя фосфор, входящий в состав породы, не очень сильно подвержен воздействию метаморфических процессов, он обычно привносится при щелочном метасоматозе, включая альбитизацию и калишпатизацию при воздействии гидротермальных растворов [44], а также фенитизацию, ассоциирующуюся с карбонатитовыми комплексами [41, 19]. Содержание фосфата в породах, подвергнутых такому метасоматозу, может возрасти до 0,4–0,6%.

Оценки распространенности метаморфических пород, основанные на определениях в закартированных районах щитов, варьируют в пределах от 17% для Финского и Канадского щитов до 58% для Балтийского и Украинского щитов и фундамента Русской платформы. По оценке

Таблица 5

Среднее содержание P_2O_5 в метаморфических породах [53, стр. 135]

Типы пород	Среднее содержание, %
Лептиты и геллефлинты	0,1
Кварц-полевошпатовые гнейсы	0,2
Слюдистые сланцы	0,2
Шиферные сланцы	0,2
Филлиты	0,2
Амфиболиты	0,3

А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [55], 37,6% объема верхней части континентальной коры слагают гнейсы, 9,0%– кристаллические сланцы, 1,5% – мраморы, 9,8% – амфиболиты. Используя средние Полдерваарта для этих пород (табл. 5), они дали оценку содержанию P_2O_5 в средней метаморфической породе в 0,22%.

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Поскольку осадочные породы составляют всего лишь несколько процентов земной коры – 5; 6,2 и 7,9% согласно соответствующим оценкам Кларка [7], Полдерваарта [53], А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [55] – и так как метаморфические породы имеют существенно такой же состав, как магматические и осадочные, состав земной коры почти идентичен составу магматических пород. Большинство оценок среднего содержания фосфата в магматических породах, упомянутых выше, предлагалось одними авторами либо интерпретировалось другими в качестве средних содержаний для земной коры или составляющих ее частей.

Здесь стоит отметить несколько дополнительных оценок, основанных на наблюдаемой распространенности кристаллических пород, в том числе метаморфических, на щитах, а именно оценок Седерхольма [56], Граута [23], Шоу и др. [57], а также А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [55]. Среднее содержание P_2O_5 в верхней континентальной коре в районах, исследованных этими авторами, составляет 0,11; 0,21;

0,15 и 0,2% соответственно. Эти содержания подобны тем, которые основаны только лишь на наблюдаемой распространенности магматических пород, и значительно ниже, чем оценки, выведенные из состава осадочных отложений.

Для коры в целом среднее содержание P_2O_5 в 0,23%, согласно оценке А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского [55], по-видимому, наиболее приемлемо. Оценка Полдерваарта [53] в 0,26% сделана на основе подобных методов, но она предполагает более высокие содержания P_2O_5 в океанической коре, что представляется в настоящее время мало оправданным.

Судя по различиям в наблюдениях и выводах, касающихся содержания фосфора в земной коре и ее главных составных частях, очевидно, что имеющиеся оценки не заслуживают большого доверия; особенно это касается второго значительного по величине числа. Пожалуй, их главная ценность состоит в том, что они показывают, что, несмотря на высокое содержание фосфата, которое можно установить в некоторых местах как в магматических, так и в осадочных породах, в большинстве районов содержание фосфата в породах, очевидно, должно быть в диапазоне 0,15 – 0,2%.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФАТА

Несмотря на то что в обычных породах имеется всего лишь 0,15 – 0,2% P_2O_5, в литосфере содержится огромная масса фосфора. Только незначительный процент валового количества фосфора концентрируется в месторождениях, состоящих главным образом из фосфатных минералов, но, конечно, именно они служат источником промышленной добычи фосфата. Месторождения фосфата можно подразделить на три главные группы: апатитовые месторождения магматического происхождения; осадочные фосфориты; гуано и родственные им месторождения. Месторождения, вторично обогащенные фосфатом, формируются в результате выветривания месторождений каждого из этих главных типов, и такие обогащенные фосфатом месторождения составляют значительную часть промышленных источников фосфата. Промышленные месторождения фосфата будут описаны в гл. 4. Тем не менее основные особенности месторождений главных групп кратко описаны в следующих разделах[1].

[1] Что касается дополнительных описаний отдельных месторождений и главных типов, то читатель отсылается к обзорам ООН [62] и "Бритиш Салфэ корпорейшн" [3].

Апатитовые месторождения магматического происхождения

Апатитовые месторождения магматического происхождения включают пегматиты, жилы и вкрапленные руды, преимущественно ассоциирующиеся с магнетитовыми или ильменитовыми месторождениями магматического происхождения либо с интрузивными и метасоматическими измененными породами в связи со щелочными или ультращелочными интрузиями. Запасы пегматитовых месторождений обычно порядка сотен и десятков тысяч тонн и в настоящее время редко служат источником промышленного производства. Местами апатит получают в качестве попутного продукта магнетитовых промышленных месторождений, либо он составляет основу "пищи Томаса" – обогащенного фосфатом шлака, используемого кое-где в качестве удобрения, но ни производство в настоящее время, ни потенциальные возможности производства фосфата из этих месторождений не относятся к разряду значительных.

Апатитовые месторождения, связанные со щелочными интрузиями, сейчас дают около 15% мирового производства фосфата, главным образом из СССР, Южной Африки, Уганды и Бразилии. Отдельные месторождения содержат миллионы тонн потенциально извлекаемого апатита, а некоторые могут иметь запасы в миллиарды тонн. Большинство из них приурочено к интрузивным комплексам, имеющим кольцевую структуру, и ассоциировано с одним или несколькими типами следующих пород: нефелиновыми сиенитами, карбонатитами, ультращелочными породами, такими, как ийолиты и уртиты, и щелочными ультрабазитами, такими, как щелочные пироксениты. Карбонатиты обычно образуют центральное ядро этих комплексов, но они совсем отсутствуют в крупнейшем магматическом месторождении апатита, известном до сих пор, – Хибинском массиве нефелиновых сиенитов на Кольском полуострове в СССР.

Апатит в щелочных комплексах образует несколько типов месторождений [13, 14]. Многие карбонатиты содержат несколько процентов апатита [49], и, хотя он не извлекается из невыветрелых пород, в некоторых районах, подвергшихся глубокому выветриванию, апатит концентрируется в остаточных месторождениях, которые можно разрабатывать. Апатит может также встречаться сам по себе, вместе с магнетитом или давать высокие концентрации в карбонатитах. В некоторых месторождениях он ассоциируется с оливином и магнетитом в породе, называемой фоскоритом, из которых он извлекается попутно

с магнетитом. В Хибинском комплексе апатит ассоциируется с нефелином в породе, содержащей в среднем около 27% P_2O_5.

Характерно, что щелочные комплексы содержат разнообразные, промышленно извлекаемые минералы, включая минералы ниобия и редких земель [13]. В последние годы они привлекли большое внимание исследователей. По оценкам Динса [14], в мире сейчас известно около 200 карбонатитовых комплексов и около 20 из них содержат месторождения апатита. Большинство карбонатитов встречается на щитах, многие из них ассоциированы со структурами рифтовых долин, и по возрасту они попадают в диапазон от докембрия до современной эпохи.

Морские фосфориты

Около 80% мирового производства фосфата приходится на долю морских фосфоритов и продуктов их выветривания, и они содержат бóльшую часть мировых запасов. Отдельные поля содержат обычно десятки либо сотни миллионов тонн разрабатываемых фосфоритов и миллиарды тонн потенциальных запасов.

Фосфориты образуются преимущественно в морской среде, характеризующейся концентрациями фосфата, более высокими, чем средние. Такие концентрации могут достигаться в результате стока рек, дренирующих плоскогорья с влажным климатом [6], обогащения питательными веществами эстуариев [54, 52] и, пожалуй, подводной вулканической деятельности [43, 45, 20, 64]. Однако наиболее важные концентрации возникают в результате океанической циркуляции [32, 40]. Если теплые поверхностные воды океана в большинстве районов содержат всего лишь 0,01 млн$^{-1}$ PO_4 и менее, то глубоководные холодные воды содержат почти 0,3 млн$^{-1}$ PO_4. При некоторых условиях холодные, обогащенные фосфатом воды поднимаются на поверхность [39], как это происходит вдоль западных побережий континентов в поясе пассатов [58], что приводит к расцвету огромного количества организмов [4]. Фосфат может отложиться в этой обстановке в результате действия ряда органических и неорганических процессов [24], включающих диагенетическое осаждение и замещение [6, 12]. Концентрация фосфата в богатые месторождения усиливается в результате медленной аккумуляции или вообще отсутствия привноса разбавляющего кластического материала или карбонатов, а также вследствие переработки, ведущей к окислению органического вещества и вымыванию мелкозернистых примесей.

Фосфориты могут содержать одну или несколько текстурных разновидностей, представленных желваками, нодулями, оолитами или пизолитами, состоящими из микрокристаллических частиц апатита, скелетными остатками, сложенными преимущественно теми частями, которые были фосфатными при жизни, такими, как зубы и кости, также известковистыми раковинами, замещенными апатитом, кристаллическим апатитом в цементе или в афанитовых агрегатах. Каждая из этих форм может быть преобладающей, но наиболее распространенные фосфориты состоят из желваков, цемента и изредка скелетных остатков. Невыветрелые фосфориты редко содержат более 29–30% P_2O_5, обычно же содержание значительно меньше из-за примесей карбонатного, силикатного или известковистого материала. Выщелоченные и и окисленные породы обычно содержат 32–35% P_2O_5; фосфат также извлекается путем промывки и флотации из некоторых неконсолидированных песков и выветрелых илов, содержащих 5–10% P_2O_5.

Морские фосфориты обычно ассоциируются с карбонатными породами и кварцевыми песчаниками. Наиболее мощные и богатые накопления фосфоритов связаны также с черными глинистыми сланцами, кремнями или диатомитами.

Гуано и связанные с ними месторождения

Бо́льшая часть крупных накоплений гуано образуется на поверхности из выделений морских птиц, но небольшие по размерам накопления формируются из выделений летучих мышей и в меньшей степени из выделений обитающих в пещерах млекопитающих и птиц [28]. Гуано летучих мышей наиболее распространены в районах с развитыми пещерами, характеризующихся умеренным и тропическим климатом. Хотя было открыто много месторождений гуано летучих мышей и многие из них разрабатывались, большинство из них имело запасы в сотни и тысячи тонн и в настоящее время лишь в единичных случаях из них получают промышленный фосфат. Месторождения гуано морских птиц приурочены главным образом к островам и прибрежным районам на низких широтах вблизи тех же самых районов подъема глубинных вод, с которыми связаны морские фосфориты. Крупнейшие месторождения расположены вдоль западных побережий Нижней Калифорнии, Южной Америки, Африки и на островах вблизи экваториальных течений. Многие из них имеют запасы в несколько сотен тысяч тонн, и, хотя большинство древних месторождений уже выработано, в некоторых районах все еще продолжается добыча современного гуано.

Свежие экскременты морских птиц содержат около 22% N и 4% P_2O_5. По мере быстрого разложения гуано содержание фосфата возрастает, а азота (и общего количества органического вещества) уменьшается. Современное гуано содержит 10–12% P_2O_5, а выщелоченное гуано – 20–32% P_2O_5. Минералогия гуано сложная. В состав незначительно разложившегося гуано входят растворимый аммоний, щелочные оксалаты, сульфаты, нитраты и ряд магнезиальных и аммоний-магнезиальных фосфатов. Сильно разложившееся гуано состоит преимущественно из фосфатов кальция, таких, как монетит $HCaPO_4$ или витлокит β-$Ca_3(PO_4)_2$.

В районах, где дожди, хотя бы и слабые, представляют собой нормальное явление, растворимые фосфаты гуано просачиваются в нижележащие породы, где они могут отлагаться в виде выполнения полостей или замещений. Благодаря этому процессу фосфаты гуано накапливались на протяжении длительных периодов геологического времени. Запасы таких месторождений всего лишь порядка нескольких тысяч или десятков тысяч тонн, но некоторые, сформировавшиеся на возвышенных островах являются относительно крупными объектами. Например, запасы, на Науру – острове в экваториальном районе западной части Тихого океана – первоначально составляли около 90 млн. т породы с содержанием около 39% P_2O_5 [28], а запасы на острове Рождества в Индийском океане исчисляются в 200 млн. т [15]. Минералогия фосфатизированных пород, возникших из гуано, зависит от состава вмещающей породы [65]. Если это известняк, как, например, на многих коралловых атоллах, то фосфатный минерал представлен апатитом; но там, где подстилающие породы сложены силикатами, например на островах вулканического происхождения, фосфатными минералами являются фосфаты кальция – алюминия или алюминия – железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство разновидностей пород содержит около 0,15–0,20% P_2O_5 преимущественно в форме апатита или силикатных минералов – обе эти формы относительно устойчивы в поверхностных условиях, за исключением обстановки тропического выветривания. Кроме того, в большинстве почв фосфор, внесенный в составе удобрений, имеет тенденцию довольно быстро фиксироваться в относительно устойчивой форме – апатите в богатых известью почвах либо в форме фосфата железа или алюминия в менее известковистых почвах [29].

Количество вносимого фосфора можно повысить окислением почвы или добавлением в почву фосфата в относительно растворимой форме, но воздействие этих мер, очевидно, временное.

Таким образом, хотя количество имеющихся фосфатов в породах и почвах обычно незначительно, на их присутствие могут влиять три фактора. Один из них заключается в том, что породы с содержанием фосфата, значительно более высоким, чем среднее, могут залегать на больших площадях, хотя они составляют всего лишь ничтожную часть земной коры Это справедливо в отношении щелочных интрузивных пород и некоторых обогащенных фосфатами пологозалегающих осадочных отложений и еще более существенно в отношении базальтовых вулканических пород, которые во многих районах покрывают площади в десятки тысяч квадратных километров. Второй фактор выражается в том, что в некоторых типах пород фосфат может быть более извлекаем, чем в других. Хатчинсон [29] полагает, что фосфат, возможно, легче высвобождается из осадочных, чем из магматических, пород, вероятно, вследствие их более высокой пористости и проницаемости. Это особенно важно в региональном плане, так как, хотя осадочные породы составляют всего лишь несколько процентов объема земной коры, они покрывают значительно большую часть земной поверхности, например 85% территории США [26]. Третий фактор, влияющий на извлекаемость фосфата в локальных условиях, заключается в особенностях самой окружающей обстановки – характере климата, кислотности природных вод и присутствии других минералов, от которых зависит высвобождение или фиксация фосфора [29].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Altschuler Z.S., Clarke R.S., Jr., Young E.J.*, Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosporite, U.S. Geological Survey Prof. Paper 314-D, 45–90, 1958.
2. *Barth T.F.W., Ramberg I.B.*, "The Fen Circular Complex", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 225–257, 1966.
3. British Sulphur Corporation, A World Survey of Phosphate Deposits, 2nd ed., The British Sulphur Corporation, London, 206, 1964.
4. *Brongersma-Sanders M.*, "Mass Mortality in the Sea", in Treatise on Marine Ecology and Paleocology, 1, Ecology, *Hedgpeth J.W.*, Ed., Geological Society of America Memoir 67, 941–1010, 1957.
5. *Brotzen O.*, "The Average Igneous Rock and the Geochemical Balance", Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 863–868, 1966.
6. *Бушинский Г.И.*, "Древние фосфориты Азии и их генезис", Тр. геол. ин-та АН СССР, вып. 149, 1966.

7. *Clarke F.W.*, The Data of Geochemistry, U.S. Geological Survey Bulletin 770, 841, 1924.
8. *Conway E.J.*, "Mean Geochemical Data in Relation to Oceanic Evolution", Proc. Roy. Irish Acad., Sect. B, **48**, 119–159, 1942.
9. *Correns C.W.*, Die Sedimente des aquatorialen Atlantischen Ozeans, 2, Wiss. Ergebnisse d. Deutscen Atlant. Expedition Meteor 1925–27, III, Berlin, Teil 3, 298, 1937.
10. *Cressman E.R.*, "Nondetrital Siliceous Sediments", in Data of Geochemistry, 6th ed., U.S. Geological Survey Prof. Paper 440-T, 23, 1962.
11. *Cronan D.W.*, "Average Abundances of Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ti, and P in Pacific Pelagic Clays", Geochim. Cosmochim. Acta, **33**, 1562–1565, 1969.
12. *Cook P.J.*, "Repeated Diagenetic Calcitization, Phosphatization, and Silicafication in the Phosphoria Formation", Geol. Soc. Am. Bull., **81**, 2107–2116, 1970.
13. *Deans T.*, "Economic Mineralogy of African Carbonatites", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 385–413, 1966.
14. *Deans T.*, "Exploration for Apatite Deposits Associated with Carbonatites and Pyroxenites", in Proceedings of the Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asia and the Far East, United Nations Mineral Resources Development Series, No. 32, 109–119, 1968.
15. *De Keyser F., McLeod I.R.*, "Geological Environment of Australian Deposits of Phosphate and Gypsum", in Proceedings Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asia and the Far East, United Nations Mineral Resources Development Series, No. 32, 165–170, 1968.
16. *El Wakeel S.K., Riley J.P.*, "Chemical and Mineralogical Studies of Deep-Sea Sediments", Geochim. Cosmochim. Acta, **25**, 110–146, 1961.
17. *Энгель А.Е., Энгель С.Г.*, "Породы ложа океанов", в кн. "Фундаментальные проблемы океанологии", 2-й Международный океанографический конгресс, пленарные доклады, "Наука", 183–217, 1968.
18. *Fahey J.J.*, Saline Minerals in the Green River Formation, U.S. Geological Survey Prof. Paper 405, 50, 1962.
19. *Garson M.W.*, "Carbonatites in Malawi", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 33–71, 1966.
20. *Gibson T.G.*, "Stratigraphy and Paleoenvironment of the Phosphatic Miocene Starata of North Carolina", Geol. Soc. Am. Bull., **78**, 631–650, 1967.
21. *Goldschmidt V.M.*, "Grundlagen der quantitativen", Geochem. Fortschr. Mineral. Krist. Petroger., **17**, 112, 1933.
22. *Goldschmidt V.M.*, Geochemistry, Claredon Press, Oxford, 730, 1954.
23. *Grout F.F.*, "Petrographic and Chemical Data on the Canadian Shield", J. Geol., **46**, 486–504, 1938.
24. *Gulbrandsen R.A.*, "Physical and Chemical Factors in the Formation of Marine Apatite", Econ. Geol., **64**, 365–382, 1969.
25. *Guldbrandsen R.A., Cremer M.*, Coprecipitation of Carbonate and Phosphate from Seawater, U.S. Geological Survey Prof. Paper 700-C, C125–C126, 1970.
26. *Higgs D.V.*, "Quantitative Areal Geology of the United States", Am. J. Sci., 247, 575–583, 1949.

27. *Horn M.K., Adams J.A.S.*, "Computer-Derived Geochemical Balabees and Element Abundances", Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, 279–297, 1966.
28. *Hutchinson C.E.*, "The Biogeochemistry of Vertebrate Excretion", Am. Mus. Nat. Hist. Bull., **96**, 554, 1950.
29. *Hutchinson G.E.*, "The Biogeochemistry of Phosphorus", in The Biology of Phosphorus, *Wolterink L.F.*, Ed., Michigan State College Press, East Lansing, Michigan, 1–35, 1952.
30. *James H.L.*, "Chemistry of the Iron-Rich Sedimentary Rocks", in Data of Geochemistry, 6th ed., U.S. Geological Survey Prof. Paper 440-W, 61, 1966.
31. *James H.L., Dutton C.E., Pettijohn F.J., Wier K.L.*, Geology and Ore Deposits of the Iron River-Crystal Falls District, Iron County Michigan, U.S. Geological Survey Prof. Paper 570, 134, 1968.
32. *Казаков А.В.*, "Фосфатные фации. Происхождение фосфоритов", Л.-М., ГОНТИ, 1939.
33. *Knopf A.*, "Composition of the Average Igneous Rocks", J. Geol., 24, 620–622, 1916.
34. *Koritnig S.*, "Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor", Geochim. Cosmochim. Acta, **1**, 89–116, 1951.
35. *Koritnig S.*, "Geochemistry of Phosphorus – I, The Replacement of Si^{4+} by P^{5+} in Rock-Forming Silicate Minerals", Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 361–371, 1965.
36. *Kuenen Ph. H.*, Marine Geology, Wiley, New York, 568, 1950.
37. *Love J.D.*, Uraniferous Phosphatic Lake Beds of Eocene Age in Intermontane Basins of Wyoming and Utah, U.S. Geological Survey Prof. Paper 474-E, 66, 1964.
38. *McClellan G.H., Lehr J.R.*, "Crystal Chemical Investigation of Natural Apatites", Am. Mineral., **54**, 1374–1391, 1969.
39. *McKelvey V.E.*, Phosphate Deposits, U.S. Geological Survey Bulletin 1252-D, 21, 1967.
40. *McKelvey V.E., Swanson R.W., Sheldon R.P.*, "The Permian Phosphorite Deposits of Western United States", International Geological Congress, 19th Algiers, C.R., 1952; Sect. 11, Part 11, 45–64, 1953.
41. *McKie D.*, "Fenitization", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 261–294, 1966.
42. *Mansfield G.R.*, Potash in the Greensands of New Jersey, U.S. Geological Survey Bulletin 727, 146, 1922.
43. *Mansfield G.R.*, "The Role of Fluorine in Phosphate Deposition", Am. J. Sci., **238**, 863–879, 1940.
44. *Mehnert K.R.*, "Composition and Abundance of Common Metamorphic Rock Types", in Handbook of Geochemistry, **1**, *Wedepohl K.H.*, Ed., Springer-Verlag, New York, 272–296, 1969.
45. *Miller L.J.*, "The Origin of Sedimentary Phosphate Deposits", Econ. Geol., **59**, 1619–1620, 1964.
46. *Nockolds S.R.*, "Average Chemical Compositions of Some Igneous Rocks", Geol. Soc. Am. Bull., **65**, 1007–1032, 1954.
47. *Pakiser L.C., Robinson R.*, "Composition and Evolution of the Continental Crust as Suggested by Seismic Observations", Tectonophys., **3**, 547–557, 1967.

48. *Parker R.L.*, "Composition of the Earth's Crust", in Data of Geochemistry, 6th ed., U.S. Geological Survey Prof. Paper 440-D, 19, 1967.
49. *Pecora W.T.*, "Carbonatites – a Review", Geol. Soc. Am. Bull., 67, 1537–1556, 1956.
50. *Pettijohn F.J.*, Sedimentary Rocks, 2nd. ed., Harper and Row, New York, 718, 1957.
51. *Pettijohn F.J.*, "Chemical Composition of Sandstones – Excluding Carbonate and Volcanic Sands", in Data of Geochemistry, 6th ed., U.S. Geological Survey Prof. Paper 440-S, 21, 1963.
52. *Pevear D.R.*, "The Estuarine Formation of the United States Atlantic Coastal Plain Phosphate", Econ. Geol., 61, 251–255, 1966.
53. *Poldervaart A.*, "Chemistry of the Earth's Crust, in Crust of the Earth – a Symposium, *Poldervaart A.*, Ed., Geological Society of America Special Paper 62, 119–144, 1955.
54. *Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A.*, "The Influence of Organisms on the Composition of Seawater", in The Sea, 2, M.N. Hill., Ed., Interscience, New York, 26–77, 1963.
55. *Ronov A.B., Yaroshevsky A.A.*, "Chemical Composition of the Earth's Crust", in the Earth's Crust and Upper Mantle, *Hart P.J.*, Ed., American Geophysics Union, Geophys. Mon., 13, 37–57, 1969.
56. *Sederholm J.J.*, "The Average Compositiom of the Earth's Crust in Finland", Finl. Comm. Geol. Bull., No. 70, 20, 1925.
57. *Shaw D.M., Reilly G.A., Muysson J.R., Pattenden G.E., Campbell F.E.*, "An Estimate of the Chemical Composition of the Canadian Precambrian Shield", Can. J. Earth Sci., 4, 829–853, 1967.
58. *Sheldon R.P.*, "Paleolatitudinal and Paleogeographic Distribution of Phosphorite", In Geological Survey Research, 1964, U.S. Geological Survey Prof. Paper 501-C, C106–C113, 1964.
59. *Stewart F.H.*, "Marine Evaporites", in Data of Geochemistry, 6th ed., U.S. Geological Survey Prof. Paper 440-Y, 53, 1963.
60. *Sujkowski Zb.L.*, "Average Chemical Composition of the Sedimentary Rocks", Am. J. Sci., 250, 360–374, 1952.
61. *Taylor S.R.*, "Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust, A New Table", Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273–1285, 1964.
62. United Nations, Proceedings of the Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asia and the Far East, United Nations Minerals Resources Development Series, No. 32, 392, 1968.
63. *Vogt H.J.L.*, "On the Average Composition of the Earth's Crust, with Particular Reference to the Contents of Phosphoric and Titanic Acids", Skrifter, Norske Videnskaps-Akad., Oslo I, Mat. Nat. Kl., 7, 1–48, 1931.
64. *Warin O.N.*, "Theories on the Genesis of Marine Phosphorites", in Proceedings of the Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asia and the Far East, United Nations Mineral Resources Development Series, No. 32, 138–144, 1968.
65. *Warin O.N.*, "Deposits of Phosphate Rocks in Oceania", in Proceedings of the Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asia and the Far East, United Nations Mineral Resources Development Series, No. 32, 124–132, 1968.

66. *Wedepohl K.H.*, "Composition and Abundance of Common Igneous Rocks", in Handbook of Geochemistry, 1, *Wedepohl K.H.*, Ed., Springer-Verlag, New York, 227–249, 1969.
67. *Wedepohl K.H.*, "Composition and Abundance of Common Sedimentary Rocks", in Handbook of Geochemistry, 1, *Wedepohl K.H.*, Ed., Springer-Verlag, New York, 250–271, 1969.
68. *Wickman F.E.*, "The Total Amount of Sediments and the Composition of the Average Igneous Rock", Geochim. Cosmochim. Acta, 5, 97–110, 1954.

3

ВЫВЕТРИВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФАТОВ – АСПЕКТЫ ГЕОХИМИИ И СРЕДЫ[1]

З. С. Альтшулер

Геологическая служба США, Вашингтон

Выветривание имеет фундаментальное значение в оценке путей миграции фосфора и ряда других важных элементов в окружающей природе. Растворение акцессорного магматического апатита – это изначальный путь, по которому шла мобилизация фосфора в гидросферу и благодаря которому он оказался доступным для всех процессов биологической деятельности и осадочного отложения. Однако выветривание месторождений фосфата легче поддается изучению, и субаэральная регенерация вторичных минералов фосфата является причиной фиксации, концентрации или рассеяния фосфата в непосредственно окружающих нас поверхностных рыхлых образованиях и почвах. Процессы изменения и регенерации минералов фосфатов приводят также к концентрации или рассеянию многих микроэлементов, которые фиксируются в апатите или других минералах фосфата в виде твердых растворов или путем адсорбции. В тех случаях, когда эти элементы предпочтительно фиксируются в минералах фосфатов, как это происходит, например, с фтором, стронцием или ураном, выветривание может играть главную контролирующую роль в их распределении в фосфатных отложениях.

В этом обзоре рассматриваются некоторые последствия выветривания на основании химических и минералогических данных по выветрелым богатым месторождениям апатита. Это ограничение необходимо, так как только несколько разновидностей апатита слагают широко распространенные обычные первичные фосфаты в литосфере. В форме фторапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$ он как акцессорный минерал входит в состав магматических пород и первичной обогащенной фазы карбонатитов. Франколит $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F, OH)_{2+x}$ – карбонат-фторсодержащая разновидность – слагает первичный фосфат морского происхождения в осадочных породах. Даллит $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH, F)_{2+x}$ – карбонат-гидроксилапатит, входит в состав мине-

[1] Публикуется с разрешения директора Геологической Службы США.

рального вещества ископаемых костей, а гидроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ встречается в гуано измененных известняков. Более того, так как неизмененные кости и зубы слагаются либо даллитом, либо гидроксилапатитом, то изменение геологических апатитов в процессе выветривания имеет важное влияние на физиологию и этиологию кости.

Этот обзор включает также данные по островным и прибрежным месторождениям фосфата, образующимся в результате изменения магматических пород и известняков под действием метеорных растворов гуано. Многие гидротермальные или пегматитовые минералы фосфата подвергаются превращениям или замещениям посредством совместного воздействия позднемагматических и метеорных растворов. Хотя эти проявления интересны в минералогическом отношении (см. гл. 6), они чрезвычайно ограничены по объему и площади, и поэтому их значение в природе невелико.

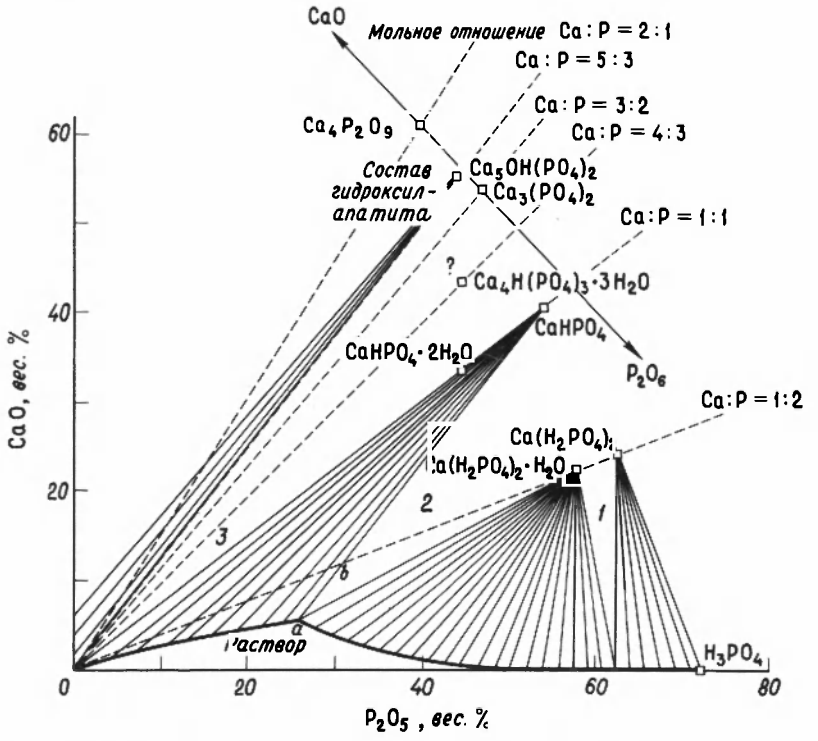
Представление об условиях и продуктах выветривания можно в некоторой степени получить по результатам лабораторных исследований ортофосфатов кальция в водной среде, а также сопоставлением составов и свойств апатита и невыветрелых фосфоритов. Прежде чем приступать к критическому анализу данных о месторождениях выветривания, кратко остановимся на этих вопросах.

СИСТЕМА $CaO–P_2O_5–H_2O$ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Критические обзоры литературы по синтезу фосфатов кальция приведены в работах Эйзенбергера и др. [63], Ван-Вазера [216] и Муни и Айя [157]. Фазовая диаграмма системы $CaO–P_2O_5–H_2O$ (фиг. 1) взята из работы Ван-Вазера [216] с дополнением октокальциевого фосфата из статьи Муни и Айя [157]. В принципе она основана на ранних точных исследованиях Бассета [23].

Хотя на фиг. 1 показаны пять фаз, устойчивых при температуре 25°С, в виде минералов из них встречаются только брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, монетит $CaHPO_4$ и гидроксилапатит. Чистый трехкальциевый фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ при температуре 25°С неустойчив и неизвестен как минерал [70]. Высокотемпературный минерал витлокит, встречающийся в пегматитах [76] и хондритах [81], всегда содержит небольшие количества магния и железа, хотя он часто описывается как β-трехкальциевый фосфат. Низкотемпературная субаэральная разновидность мартинит из гуанотизированных известняков и зубных камней содержит также карбонат [73]. Трехкальциевый фосфат, вероятно, становится устойчивым с образованием витлокита и зубного камня при незначительных замещениях Ca^{2+} на Mg^{2+}, Mn^{2+} или Fe^{2+} [207, 95].

Роулс [180] осадил витлокит в присутствии магния и показал, что содержание витлокита в зубном камне человека варьирует в зависимости от примеси магния. Кеплер [112, 113] предложил формулу $Ca_9(PO_4)_6(Ca, Mg, Fe)HPO_4$ для того, чтобы объяснить отклонения



Фиг. 1. Система $CaO–H_2O–P_2O_5$ ортофосфатов кальция при 25°С. По Ван-Вазеру [216].

состава и отразить структуру витлокита. Тем не менее ряд анализов согласуется с формулой $(Ca, Mg, Fe)_3(PO_4)_2$ для преимущественно кальциевого витлокита [82, 214]. Ввиду отсутствия новой структурной информации мы придерживаемся здесь этой последней формулы.

Фосфат октокальция был синтезирован в результате гидролиза брушита в растворах ацетата натрия [37, 165]. Фазовыми исследованиями д'Анза и Кнюттера [13] было установлено, что он устойчив при температуре 43°С и как второстепенный компонент входит в состав зубного камня [205]. Однако он не обнаружен как равновесная фаза при 25°С или как минерал, хотя его следует поискать.

Природные фосфаты кальция и их термодинамические произведения растворимости pK_{sp}, а также pK_{sp} для β-трехкальциевого фосфата, октокальциевого фосфата и кальцита приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические произведения растворимости некоторых фосфатов кальция

Минерал	pK_{sp}(25°C)	Литература
Брушит $CaPHO_4 \cdot 2H_2O$	6,56	[159]
Монетит $CaHPO_4$	6,56	[159]
Витлокит $(Ca, Mg)_3(PO_4)_2$	Не известна	
β-$Ca_3(PO_4)_2$	33,2	[129]
Октокальциевый фосфат $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 3H_2O$	46,9	[160]
Гидроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	115	[50]
Кальцит $CaCO_3$	8,4	

Поразительная особенность растворимости фосфатов кальция заключается в ее ярко выраженном понижении с возрастанием основности. Растворимость гидроксилапатита является предметом дискуссий [164]. Рутар и др. [178] объяснили поведение этого соединения в воде гидролизом поверхностного слоя минерала в соответствии с реакциями

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O = 4[Ca_2(HPO_4)\ (OH)_2] + 2Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-},$$
$$4[Ca_2(HPO_4)\ (OH)_2] = 8Ca^{2+} + 4HPO_4^{2-} + 8(OH)^{-}.$$

Эти реакции, в сущности, были подтверждены Ла-Мером [127], Дейтцем и др. [59] и Корсаро и др. [54]. Из этих уравнений и экспериментальных данных следует, что отношение сумм ионов кальция и фосфата, находящихся в равновесии, равно их отношению 10:6 в апатите. Таким образом, эти промежуточные реакции не мешают определению зафиксированного произведения растворимости для гидроксилапатита, и кларк можно определить на основании изучения как раствора, так и осадка.

Все фосфаты кальция, более кислые, чем апатит, растворимы инконгруэнтно. Они подвергаются постепенному гидролизу с образованием более основных соединений и освобождением в раствор больших количеств фосфата, чем кальция. Это свойство было в основном использовано для низкотемпературного синтеза витлокита из монетита $CaHPO_4$ [37], апатита из $CaHPO_4$ [185] и апатита из витлокита $Ca_3(PO_4)_2$ [99, 74]. Осаждение брушита происходит только в кислых

растворах даже в случае избытка CaO. Возрастание pH до величины более 7, или повышение содержания CaO (при равновесных насыщениях соответствующих фаз) вызывает гидролиз брушита и трехкальциевого фосфата до гидроксилапатита. А.В. Казаков [110] тоже непосредственно из раствора осаждал брушит с помощью гидролиза при pH ниже 6,4 с образованием фазы, подобной витлокиту, в интервале pH 6,4–7,0, а также гидроксилапатит при pH около 7,0.

Эти реакции гидролиза показаны на фазовой диаграмме Ван-Вазера [216] (фиг. 1) в виде пунктиров, вдоль которых линии постоянного отношения Ca/P сходятся в начале поля устойчивости апатита. Линии для соединений, более кислых, чем апатит (Ca/P < 1,67), постепенно пересекают все более основные области, заканчивающиеся апатитом, а линии для более основных соединений пересекают более кислые области.

Устойчивость фосфатов кальция изменяется в присутствии фтора. То, что фторапатит значительно менее растворим, чем гидроксилапатит, общеизвестно из исследований по синтезу, выветриванию и физиологии. Даже следы иона фтора вызывают осаждение апатита при более низких значениях pH и более низких содержаниях CaO, чем в случае гидроксилапатита [110, 195, 156, 130]. Ископаемая кость становится значительно более насыщенной фтором, если она подвержена воздействию обычной грунтовой воды с низким содержанием фтора. Содержание фтора в ископаемых органических остатках было использовано Карно [46] для сопоставления относительного геологического времени и "интрудированных" этим элементом окаменелостей, а также для разоблачения подделки Пилтдаун [167, 221].

Все апатиты морского происхождения представлены франколитами, содержащими суммарный карбонат и фтор в избытке над теоретическим отношением F/P_2O_5, равным 0,09 для фторапатита. Крамер [117] экспериментально показал, что франколит более растворим, чем фторапатит. Вопреки этому нет ни одного документально зафиксированного примера осаждения фторапатита морского или субаэрального происхождения.

ПРИРОДА И СОСТАВ ФОСФОРИТОВ

Морские фосфориты

Наиболее широко распространенными и важными месторождениями фосфорита являются фосфориты морского происхождения. Хотя они различны по характеру проявления, литологической и фаунистической ассоциации и степени концентрации, однако минералогически

они удивительно постоянно представлены карбонат-фторапатитом. Это наблюдается несмотря на различную природу скоплений, которые сложены оолитами, гранулярными детритовыми пеллетами или фекальными пеллетами; обломками ископаемых костей, фосфатизированными раковинами или слепками или фосфатизированным известняком; конкрециями или редкими афанитовыми слоями осажденного апатита [4].

Наиболее крупные месторождения представлены относительно редкими отложениями бассейнов и платформ, имеющими пластообразную форму, в которых запасы фосфата в отдельных полях изменяются от сотен миллионов до нескольких миллиардов тонн (см. Маккелви и др. [140] и Эмих в гл. 4 этой книги).

В этих месторождениях содержания P_2O_5 могут достигать исключительно высоких концентраций – от 20 до 30% (54–80% апатита) в протяженных зонах мощностью 1–3 м. Такие зоны могут переслаиваться с обогащенными фосфатами аргиллитами и доломитами (5–15% P_2O_5), как это установлено в формациях Фосфория и Каратау, или они разделены преимущественно бесфосфатными слоями, как в Марокко и Израиле. Бассейн Оулад-Абдоун – один из нескольких фосфоритовых бассейнов в Марокко – имеет размеры приблизительно 90 × 60 км. Мощность фосфоритовой формации этого бассейна 20–50 м. Она содержит пять хорошо выраженных непрерывных пластов, сложенных пеллетовым апатитом и разделенных бедными или бесфосфатными кремнями, известняками и мергелями. Обычно фосфориты имеют мощность 1–2 м и содержание P_2O_5 25–30%. Формация Бон-Вэлли Флориды залегает приблизительно в 3 м ниже поверхности и распространена почти без перерыва на площади 5180 км^2. Обычно она имеет мощность 7,5–10,5 м; ее нижняя часть мощностью 4,5–6 м состоит из обломочного апатита, который составляет 40–45% породы и переслаивается с кварцевым песком и монтмориллонитовой глиной.

Морской фосфат, однако, обычно более распространен в различных бедных месторождениях. Во многих глинистых сланцах и известняках он встречается в виде рассеянных бесструктурных или сферолитовых конкреций или небольших нодулей – обычно в ассоциации с органическим веществом, сидеритом и пиритом. Этот фосфат, по-видимому, имеет диагенетическое происхождение и образовался в черных илах. В обычных осадках содержание P_2O_5 может достигать 1–5% в зонах копролитов, замещенных фораминифер, фосфатных брахиопод, конодонт и глауконитовых песков с апатитовыми пленками. Такие зоны могут иметь мощность несколько метров и многократно повторяться. Фосфат морского происхождения может концентрироваться также в исключительно маломощных остаточных месторождениях

смешанного обломочного и биофрагментарного характера, часто обогащенных зубами акул и слуховыми костями китов в местах несогласия и перерыва в осадконакоплении [88, 38]. В результате процессов выветривания и метаморфизма эти бедные месторождения могут обогащаться с образованием значительных по масштабам залежей с промышленными содержаниями [6].

По условиям залегания так же, как и по минералогии, фосфориты морского происхождения характеризуются однообразием. Чаще всего они встречаются в виде гранулированных, песчаного размера, промытых водой овул и оолитов, слагающих маломощные слои, выдержанные по площади, размерности и концентрации пеллет. Эти особенности — следствие специфических условий концентрации в форме мельчайших стяжений в эпохи ограниченного осадконакопления. Богатые месторождения фосфорита или формации бедных фосфатных зон занимают большую площадь и могут обнажаться на десятки километров по простиранию, значительно влияя на характер окружающей среды. Существенные исключения обусловлены подводной переработкой, почти одновременной с седиментацией, или отложением на неровную поверхность морского дна, что вызывает изменения в сортировке, размерах линз и бассейновых сегрегаций. Но даже этим месторождениям свойственна значительная выдержанность, что подтверждается существованием непрерывного ряда отдельных синклинальных месторождений Негев в Израиле [25, 225], каждое из которых невелико по размерам, но взаимосвязано по условиям залегания и стратиграфии; в совокупности они составляют большое поле фосфоритов.

Краткое рассмотрение генезиса и классификации фосфоритов приведено в работах А.В. Казакова [101], Маккелви и др. [140], Б.М. Гиммельфарба [101], Г.И. Бушинского [40], Гулбрандсена [92], в отчете ООН [212]. Обзор и список многих детальных критических исследований по важнейшим месторождениям даны также в отчете ООН [212] и в работе Г.И. Бушинского [39].

Основная тема литературы по фосфоритам, впервые поднятая А.В. Казаковым [111] и развитая Маккелви [138] и Шелдоном [189], — подразделение крупных месторождений на два тектонических типа, характеризующихся соответствующими литофациями. Месторождения геосинклиналей залегают в темных по окраске, богатых органическим веществом глинистых сланцах, кремнях и доломитах с подчиненными пластами известняков. Разрезы этих отложений имеют мощность до нескольких десятков метров [142, 39]. Стратиграфический разрез месторождений континентальных и береговых платформ слагается из фосфатных известняков и мергелей, обычно бедных органическим веществом, иногда глинистых и кварцсодержащих,

сопровождающихся кремнями. Характерно, что мощность их не превышает 30 м [49]. Эта классификация может оказаться противоречивой и субъективной, если ее применять по отношению к отдельным месторождениям, так как литология не является ни неизменной, ни исключительной; платформы могут быть деформированы вначале или позже подвергнуты складчатости; центр отложения может мигрировать или перемещаться из миогеосинклинального бассейна на смежную платформу. Так, формация Фосфория от Айдахо до платформенных фаций в Вайоминге становится менее мощной, более крупнозернистой и кварцевой, менее аргиллитовой с преобладанием известняков над доломитами [142, 189]. Марокканские месторождения встречаются в виде очень протяженных, горизонтально залегающих пластов, сложенных переслаивающимися известняками, мергелями и известняковыми фосфоритами с прослоями кремней, но они явно бедны глинистыми сланцами, кварцевым песком и органическим веществом [34]. Поскольку в настоящее время месторождения Марокко залегают в обширных бассейнах к западу от южных и средних гор системы Атлас, они рассматриваются здесь как платформенные месторождения (см. также Салван [182] и Г.И. Бушинский [40]).

Состав апатита. Мелкозернистый, микрокристаллический минерал фосфата морских осадков неизменно представлен карбонат-фторапатитом. В отличие от хорошо раскристаллизованного фторапатита магматического происхождения эта разновидность имеет дефицит P_2O_5 3–6 вес.% и избыток F и OH 0,5–1,5 вес.% и содержит 2–3 вес.% карбоната, не подверженного выщелачиванию (см. анализы А–Г в табл. 2). Он был назван коллофаном. Коллофан очень сходен с явно кристаллическим франколитом и штаффелитом из Вил-Франко (Девон), Штаффеля (ФРГ) и Ричтерсвельда (ЮАР) [89, 189, 60]. Кроме того, по сравнению с фторапатитом для коллофана характерны меньшие размеры элементарной ячейки [7]. Структурные различия должны быть связаны с главными и в равной степени характерными отклонениями химического состава, которые отражены в структурной формуле

$$Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3F)_x(F, OH)_2,$$

в которой x обычно близок 1. Эта формула основана на предположении И.Д. Борнеман-Старынкевич и Н.В. Белова [32], что $[FCO_3]^{3-}$ замещает $[PO_4]^{3-}$. Это очень хорошо согласуется с составами осадочных апатитов [146, 8, 91, 196, 222]. В некоторых апатитах морского происхождения, подобно апатитам формации Фосфория (анализ В табл. 2), происходит явное замещение сульфата фосфатом, очевидно, сопряженное с замещением кальция на натрий [91].

Таблица 2

Осадочные апатиты первичного (морского) и вторичного (континентального) происхождения (вес.%)

	Теоретический фторапатит	А	Б	В	Г	Д	Е
		Формация Боун-Вэлли; Форт-Мид, Флорида[1]	Формация фосфория; Фосфория-Галч, Айдахо[1]	Марокко	Франколит: Стаффель, ФРГ	Даллит: Муйяк, Франция	Фосфорит: Даннеллон, Флорида
CaO	55,5	52,7	52,29	53,00	54,88	55,16	51,08
MgO	–	–	0,06	0,16	0,31	–	0,05
SrO	–	0,03	0,05	–	–	–	–
Na_2O	–	0,2	0,77	1,19	–	0,77	0,10
K_2O	–	0,2	0,14	0,16	–	0,28	0,06
P_2O_5	42,3	37,5	36,82	35,11	37,71	38,57	35,99
V_2O_5	–	–	0,14	0,00	0,24	–	0,01
Общий CO_2	–	–	–	4,12	3,36	4,46	2,19
Не выщелоченный CO_2	–	1,9	1,66	–	–	–	–
SO_3	–	0,1	1,98	1,40	0,00	0,05	0,01
Общий SiO_2	–	–	–	0,86	–	0,40	5,01
Растворимый SiO_2	–	1,1	0,03	–	–	–	–
Al_2O_3	–	1,1	–	0,45	–	0,44	0,52
Fe_2O_3[2]	–	0,9	–	0,12	–	0,34	0,69
F	3,8	4,0	4,05	4,24	4,11	0,19	3,91
Cl	–	–	–	<0,005	0,00	0,02	0,008
H_2O^+	–	1,8	1,13	1,63[3]	1,14	0,72	1,63[3]
H_2O^-	–	0,7	0,78	–	0,04	0,48	–
Другие	–	–	–	0,07	–	–	0,057
Σ	101,6	102,2	99,90	102,50	101,79	101,88	101,36
$-0 = (F_2, Cl_2, S)$	1,6	1,6	1,70	1,78	1,73	0,08	1,65
Сумма	100,0	100,6	98,20	100,72	100,06	101,80	99,71

Продолжение таблицы

[1] Скорректированный анализ, исключающий нерастворимый осадок и карбонат, растворимый в 0,5 М триаммониевого цитрата.

[2] Валовое железо, определенное как Fe_2O_3.

[3] Включает органический углерод и азот.

А. Смесь апатитовых желваков морского происхождения. Альтшулер и др. [8, стр. 49].

Б. Смесь апатитовых желваков морского происхождения. Геологическая служба США, неопубликованные данные.

В. Фосфатная порода морского происхождения, промышленный концентрат; вероятно, из Курибги. Джейкоб и др. [104, стр. 23]. (Другие компоненты: TiO_2 0,025, MnO 0,003, Cr_2O_3 0,045.)

Г. Вторичная друза из Нассау; фосфорит из ФРГ. Грюнер и Макконнелл [89].

Д. Пещерный фосфорит. Макконнелл [132].

Е. Флоридский фосфат типа "hard rock". Замещение субаэральных известняков. Джейкоб и др. [104, стр. 20]. (Другие компоненты: TiO_2 0,039, MnO 0,014, Cr_2O_3 0,004.)

Из исследований по синтезу апатитов, а также структурам и составу природных минералов известно, что в апатитах может быть много замещений в пределах общей формулы $A_{10}(XO_4)_6Z_2$:

A = Ca, Sr, Mn, Pb, Mg, Ba, Zn, Cd и, возможно, Fe и Cu среди двухвалентных элементов; A = Na, K, Rb и, возможно, Ag среди одновалентных элементов;

A = Sc, Y, TR (редкие земли), Bi и, возможно, Ti среди трехвалентных элементов;

A = U и, вероятно, Th и Zr среди четырехвалентных элементов,

XO_4 = PO_4, SiO_4, SO_4, AsO_4, VO_4, CrO_4, BeO_4 и, вероятно, CO_3F и CO_3OH, BO_4 и, возможно, GeO_4, AlO_4 и $Fe^{III}O_4$.

Z = F, OH, Cl, Br, I и, возможно, O в дефектных апатитах.

Эти замещения не следует понимать как одновременные и одинаково допустимые. Так, хлорапатит структурно отличается от фторапатита; Pb, VO_4 и AsO_4 крупнее, чем Ca и PO_4, и не полностью изоморфны по отношению к ним. Многие другие замещения являются сопряженными. Например, TR^{3+} и SiO_4^{4-} замещают Ca^{2+} и PO_4^{3-} в бритолитах; SO_4^{2-} и SiO_4^{4-} замещают $2PO_4^{3-}$ в серии вилькеит – эллестадит. (По структурам апатита см. Нарай-Сабо [163], Мемель [147], Биверс и Макинтайр [24], Кэй и др. [108]; по новейшим достижениям см. Эллиот [64]; по синтетическим замещениям см. Джэфф [105], Спенсер и Улер [198], Троммель и Эйтель [208], Меркер и Вондрачек [149]; по природным разновидностям см. Макконнелл [131, 132], З.В. Васильева [218], Палач и др. [172], и по микроэлементам в чистых осадочных апатитах см. Альтшулер и др. [8].)

Состав фосфорита. Главные элементы, входящие в состав фосфоритов, показаны в табл. 3. Состав фосфоритов лучше всего уяснить, сравнивая табл. 2 и 3. Кремнезем присутствует главным образом в виде кварца вместе с небольшим количеством в полевых шпатах и акцессорных минералах. Окислы алюминия и калия встречаются преимущественно в глинах, а железо – в минералах окислов железа. Глинистые сланцы формации Фосфория – иллитовые и каолинитовые по составу [90], но в фосфоритах обеих фаций известны монтмориллонитовые, аттапульгитовые, каолинитовые и хлоритовые глины [6, 39, 192], а также небольшие количества пеллетного глауконита, пирита и вулканического материала [49]. Отдельные слои или формации платформ, однако, имеют простой минералогический и химический состав с явным преобладанием кальцита над доломитом.

В табл. 4 показаны анализы содержаний микроэлементов, определенных при детальных исследованиях месторождений геосинклиналей и платформ. Хотя в апатитах были установлены следы большинства

Таблица 3

Составы представительных проб первичных фосфоритов (вес. %)

	Геосинклинальные фации			Платформенные фации	
	Формация фосфория пермского возраста Коул-Каньон, Вайоминг			Фосфориты нижнекембрийского возраста, КНР	Известняки Лейлерс (содовик), Теннесси
	А	Б	В	Г	Д
SiO_2	17,7	10,0	58,1	19,74	2,43
TiO_2	0,1	0,1	0,4	0,10	0,04
Al_2O_3	2,5	0,15	9,6	3,12	0,39
Fe_2O_3	1,1	1,0	3,4	1,90	1,27
CaO	28,9	43,9	7,0	41,98	52,08
MgO	9,9	5,0	1,7	0,21	0,55
Na_2O	0,8	1,0	0,7	0,54	0,28
K_2O	0,9	0,6	3,4	Не определялся	0,18
P_2O_5	2,6	29,5	2,6	23,41	11,68
CO_2	30,3	3,0	3,4	5,52	28,22
SO_3	1,0	2,9	2,3	Не определялся	1,55
V_2O_5	0,1	0,1	0,1	Не определялся	—
H_2O^+	Не определялась			0,24	0,65[2]
H_2O^-	0,6	0,8	1,0	0,33	—
F	0,3	3,1	0,4	2,72	1,12
Cl	—	—	—	0,67	0,01
C	—	—	—	0,62	—
Органическое вещество	2,9[1]	4,4[1]	6,1[1]	—	—
Другие	—	—	—	0,73	—

[1] Определено как потери при прокаливании ($CO_2 + H_2O^-$); включает H_2O^+.

[2] Включая органические C и N.

А. Среднее из 15 кварцитов, фосфатных доломитов и известняков; толща глинистых сланцев, Мид-Пик, Гулбрандсен [90].

Б. Среднее из 15 черных фосфоритов; толща фосфатных глинистых сланцев, Мид-Пик. Гулбрандсен [90].

В. Среднее из 15 темных фосфатных аргиллитов; толща фосфатных глинистых сланцев, Мил-Пик. Гулбрандсен [90].

Г. Черный известковистый фосфорит, Китайская платформа. Г.И. Бушинский [39]. Аналитики: АН СССР. (Другие компоненты: FeO 0,21; BaO 0,47; S 0,05.)

Д. Фосфатный известняк; голубые фосфатные породы, Гордонсберг, Теннесси. Джейкоб и др. [104, стр. 21

этих элементов, фосфориты могут быть дополнительно обогащены ими за счет органического вещества, сульфидных минералов и акцессориев, таких, как циркон (Zr, Th) или турмалин (B). Краускопф [118] и

Гулбрандсен [91] установили необычные концентрации As, Mo, Ni, V, Zn, Cr, Cu, Sb, Se в богатых органическим веществом сланцеватых фосфоритах. Эти элементы, вероятно, связаны с органическим веществом. Л.Ф. Борисенко [31], А.М. Блох и А.В. Коченов [30] обнаружили высокие содержания скандия и редких земель в костеносных

Таблица 4

Малые элементы в представительных пробах первичных высокосортных фосфоритов, млн$^{-1}$

	А Геосинклинальные фосфориты	Б Платформенные фосфориты
	Формация Фосфория	Меловые отложения, Узбекистан
Ag	3	2
As	40[1]	–
Ba	100	200
Be	–	2
Co	–	7
Cr	1000	7
Cu	100	2
Ca	–	7
La	300	200
Mn	30	200
Mo	30	2
Nd	300	–
Ni	100	7
Pb	–	7
Sb	7[1]	–
Sc	10	–
Se	10[1]	–
Sr	1000	70
U	90[1]	–
V	300	7
Y	300	20
Yb	10	–
Zn	300	70
Zr	30	20

[1] Среднее арифметическое.

А. Модальные величины металлов, определенных спектральным методом во многих пробах фосфатных глинистых сланцев. Гулбрандсен [91, стр. 774].

Б. Модальные величины металлов, определенных спектральным методом во многих пробах известковистых фосфоритов Кызыл-Кума. И.Д. Капустинский [107].

слоях, содержащих пирит и богатых органическим веществом. Этим, по-видимому, можно объяснить некоторые контрасты между геосинклинальными и платформенными ассоциациями, показанными в табл. 4. Свейн [200] обобщил данные по всем источникам, а В.Н. Холодов [114] и Тумз и др. [204] дали критический обзор обогащения фосфоритов микроэлементами (в сравнении с содержаниями в земной коре). Тумз и др. [204], используя данные Свейна для всех типов фосфоритов, установили обогащенность фосфоритов Ag, As, Cd, Cr, I, La, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, U, Y более чем в 2 раза по сравнению с содержаниями в коре. В дополнение к этим элементам В.Н. Холодов называет B,

Таблица 5

Данные спектральных анализов редких земель, иттрия и скандия в первичных апатитах и вторичных фосфатах, млн$^{-1}$

	Первичные		Выветрелые		
	А	Б	В	Г	Д
La	150	1500	0,8	0,5	400
Ce	120	2700	2,0	1,2	100
Pr	30	500	0,11	0,07	—
Nd	70	1500	1,0	0,45	5
Sm	30	430	<0,3	<0,3	—
Eu	4	20	<0,3	<0,3	—
Gd	14	330	0,3	0,3	5
Tb	4	40	0,17	<0,15	—
Dy	16	300	0,16	0,12	—
Ho	4	50	0,07	0,05	—
Er	21	220	0,12	0,08	—
Tm	2	—	<0,07	0,06	—
Yb	8	100	0,12	0,07	50
Lu	3	Не определялся	<0,07	<0,06	—
Y	110	1750	1,25	1,05	600
Sc	3	70[1]	Не определялся	Не определялся	2

[1] Среднее из десяти проб.

А. Среднее из трех смесей проб апатита; формация Боун-Вэлли, Флорида. Альтшулер и др. [9, табл. 1].

Б. Среднее из 67 обломков ископаемых костей рыб, обогащенных органическим веществом и пиритом; Майкопское и Мангышлакское месторождения, СССР, А.В. Коченов и В.В. Зиновьев [115].

В. Карбонат-фторапатит; гипергенное обогащение известняков, "hard rock", Даннеллон, Флорида. Альтшулер, неопубликованные данные.

Г. Гидроксилапатит; гуанизированный известняк, остров Мона, Пуэрто-Рико. Альтшулер, неопубликованные данные.

Д. Латеритоидный алюмофосфат; формация Боун-Вэлли, Клир-Спрингс, Флорида. Главные минералы пробы — кварц, миплисит и крандаллит; второстепенные — вавеллит. Альтшулер, неопубликованные данные.

Ba, Be, Co, Li, Ni, Pb, все TR, V, Zn и Zr, содержания которых в фосфоритах выше, чем в земной коре.

Аналитические данные по содержаниям отдельных редких земель в чистых апатитах морского происхождения приведены в табл. 5. Альтшулер и др. [9] показали, что содержание редких земель, унаследованно накопившихся в апатитах морского происхождения, отражает их распределение в морской воде, причем апатиты относительно обеднены Ce и незначительно обогащены более тяжелыми лантаноидами. Подобный, но не одинаковый характер распределения был установлен для глубоководных нодулей [62] и костей рыб [17]. Е.И. Семенов и др. [187] и Алексиев и Арнаудов [2] на основании многих полных анализов содержания редких земель в фосфоритах установили содержание суммы TR_2O_3 в диапазоне 0,01–0,16% и среднее содержание 0,08%. Их данные приведены в относительных, а не в абсолютных процентах и поэтому не могут сравниваться с табл. 5. Фосфориты морского происхождения (в отличие от всех фосфоритов) отчетливо обогащены всеми редкоземельными элементами. Обычно морские фосфориты не обеднены церием и более сопоставимы с морскими глинистыми сланцами, так как содержат другие минеральные компоненты, присутствующие в виде примеси к апатиту (см. сравнение в работе Альтшулера и др. [9]).

Уран является характерным сингенетичным микроэлементом всех морских фосфоритов. В апатите он, видимо, замещает кальций, так как в наиболее молодых и менее выветрелых апатитах встречается преимущественно в виде четырехвалентного урана, который почти одинаков по размерам с ионом кальция [8, 51]. Всесторонние исследования урана в месторождениях фосфата приведены Дэвидсоном и Аткиным [55], Томсоном [202, 203], Маккелви и др. [141], Каткартом [47], Кларком и Альтшулером [51], Альтшулером и др. [8], Шелдоном [188]. В апатитах морского происхождения содержания урана обычно составляют 0,005–0,02% (табл. 6). Уран также легко входит в состав апатита, поступая из циркулирующих грунтовых вод после процесса отложения, как это происходит с костями и отдельными гальками и конкрециями, которые могут содержать до 0,*X*% урана [55, 1, 29], либо уран обогащает апатит в процессе повторного воздействия морской воды на отложение апатита, как это происходит при морском гальмиролизе, в результате чего содержание урана в гальках может достигать 0,1%. Уран (IV) легко окисляется до урана (VI) при нагревании, окислительном выветривании и при самоокислении во время радиоактивного распада [51,8], что облегчает выщелачивание урана из апатита в ходе выветривания [116].

Таблица 6

Общее содержание урана и четырехвалентного урана в апатитах осадочного происхождения [8] (вес.%)

Проба	Материал	Общее содержание U	U(IV)	U(IV)/U
	Формация Боун-Вэлли (плиоцен)			
BL-1	Черные гальки	0,0011	0,0010	91
BL-2	Темные гальки	0,0089	0,0056	63
Bl-3	Смесь из мелких галек	0,016	0,013	81
Ho-14	Смесь из галек размером 4—8 мм	0,032	0,016	50
Ho-15	Смесь из галек размером 4—8 мм	0,022	0,011	50
Ho-16	Смесь из галек размером 4—8 мм	0,015	0,007	42
Ho-17	Смесь из галек размером 4—8 мм	0,021	0,010	48
Va-7	Пеллеты апатита	0,011	0,005	45
Va-7a	Пеллеты апатита	0,009	0,006	67
Wa-10	Пеллеты апатита	0,0075	0,003	40
PV-5	Пеллеты апатита	0,007	0,003	43
	Формация Хауторн (миоцен, породы побережья Мексиканского залива, переработанные современными процессами)			
GP-1	Пеллеты апатита	0,0067	0,0039	58
G-2	Пеллеты апатита	0,0059	0,0037	63
	Фосфаты Теннесси, известняки Бигби (ордовик)			
Ak-2	Фосфатный известняк	0,00004	0,00001	25
Ak-1	Фосфат типа "brown rock" (четвертинное выветривание)	0,00074	0,00002	3
	Фосфаты Марокко (сенон)			
Mor-3	Среднее из ежедневно добываемого количества фосфата	0,012	0,0018	15
Mor-5	Среднее из ежедневно добываемого количества фосфата	0,012	0,0015	13
Mor-11	Среднее из ежедневно добываемого количества фосфата	0,008	0,0006	8
	Формация Фосфория (пермь)			
Conda-300	Пеллеты апатита	0,0063	0,0015	24
RAH-185	Пеллеты апатита	0,017	0,003	18
	Тихий океан, Южная Калифорния (постмиоцен)			
69	Нодули фосфата	0,0089	0,0061	69
106	Нодули фосфата	0,0068	0,0040	59
127	Нодули фосфата	0,0041	0,0028	68
158	Нодули фосфата	0,0081	0,0050	62
162	Нодули фосфата	0,0125	0,0093	74
183	Нодули фосфата	0,0051	0,0028	55

Продолжение табл. 6

Проба	Материал	Общее содержание U	U(IV)	U(IV)/U
	Ископаемые кости			
1	Формация Хеллэ-Крик	0,015	0,0004	3
RW-4468	Пошлинная проба	0,078	0,054	70–76
		0,071	0,050	
W-3841	Пошлинная проба	0,85	0,40[1]	—
		0,82	0,50	61
	Фосфатные аркозы			
	Гэс-Хилс, Вайоминг	0,74	0,14[1]	—
			0,17	23

[1] Определения из раствора в HCl; не скорректированы на 20% дефицита при извлечении.

Месторождения фосфата в карбонатитах

Крупными скоплениями апатита магматического происхождения характеризуются карбонатиты вулканических комплексов и их близповерхностные субвулканические интрузивные аналоги (в работах Пекора [173], Динса [57], а также Таттла и Гиттинса [211] даны критический обзор и обширная библиография). Богатые апатитом тела имеют форму конических залежей, даек, некков или арковидных линз и пластообразных сегрегаций внутри этих структур. Они встречаются в вулканических карбонатитовых комплексах Африки и Южной Америки [57]. Подобные структуры известны в плутонах Хибинского сиенитового массива на Кольском полуострове. Апатит — распространенный акцессорный минерал большинства пород таких комплексов [173], но необычная концентрация этого минерала чаще всего встречается в нефелиновых и магнетитсодержащих сиенитах, пироксенитах, ийолитах и кальциевых севитах, часто обогащенных пирохлором [57, 84] или богатых биотитом, сфеном и оливином, как, например, в комплексах Кольского полуострова и плутоне Сыннырь. Во многих карбонатитах сёвитовые породы были интрудированы и минерализованы вторично при формировании обогащенных редкими землями и стронцием анкеритовых фаз с образованием гетерогенных и сложных по литологическим особенностям пород, сильно обогащенных многими экзотическими и редко ассоциирующимися один с другим минералами и элементами [173]. Необычный характер выветривания этих исходных пород отмечен Гарсоном [84]

Таблица 7

Данные химических анализов и модальные составы богатых апатитом пород из карбонатитов Малави (вес.%) [84]

	1	2
SiO_2	1,40	17,30
TiO_2	0,00	0,49
Al_2O_3	0,25	2,65
Fe_2O_3	3,97	14,10
FeO	—	—
MnO	1,80 [2)]	2,52
MgO	9,24	0,40
CaO	17,46	28,65
Na_2O	Не определено	0,60
K_2O	Не определено	1,05
SrO	18,24	0,33
BaO	2,72	0,41
Редкоземельные окислы + ThO_2	8,00	2,43
Nb_2O_5	Следы	0,91
H_2O^+	0,00	2,85
H_2O^-	—	0,82
P_2O_5	5,15	20,80
CO_2	29,80	1,90
F	Не определялся	2,27
SO_3 [1]	1,18	0,22
Zn	0,62	Не определялся
Σ		100,70
$-O = F_2$		0,95
Сумма	99,83	99,75
Апатит	2,18	48,91
Кварц	1,40	9,36
Fe- и Mn-окислы и гётит	—	19,50
Полевые шпаты	0,0	11,91
Кальцит, доломит, анкерит	55,25	2,34
Стронцианит	25,36	0,44
Монацит	7,15	—
Бастнезит	—	3,29
Флоренсит	5,00	—
Барит	3,01	0,70
Флюорит	—	0,70
Сфалерит	0,92	—
Анатаз	—	0,49
Пирохлор	Следы	1,36
Глинистые минералы	—	1,00

[1] Общая S в виде SO_3;

[2] MnO_2.

1. Богатый стронцианитом сёвит, Канганкунда. Аналитики: Пиккап и Коггер.

2. Апатитовая порода, северо-восточный склон Натас-Хилл. Аналитик: Пиккап.

Таблица 8

Данные химических анализов апатитов из карбонатитов (вес.%)

	Первичные			Остаточные			Замещения
	1	2	3	4	5	6	7
CaO	54,28	54,20	5,23	51,04	55,0	54,60	55,35
MgO	0,10	—	0,16	0,10	—	—	0,14
BaO	0,00	Не определялся	0,96	—	—	—	—
SrO	1,60	0,62	33,60	4,72	0,8[1]	0,41[1]	—
Na_2O	0,15	0,26	3,60	—	—	—	—
K_2O	0,04	0,01	0,20	—	—	—	—
TR_2O_3	0,68	0,84	24,20	0,48	—	0,32	—
P_2O_5	40,67	41,80	28,88	40,20	41,3	41,85	39,55
V_2O_5	0,15	—	—	—	—	—	—
SiO_2	0,04	—	0,20	—	0,9	—	—
Al_2O_3	0,33	—	0,00	—	—	0,19	—
Fe_2O_3	0,20	—	0,60	0,45	—	0,28	0,11
SO_3	—	—	1,12	—	—	—	—
CO_2	Не определялся	0,20	—	Не определялся	0,2	0,10	1,80
F	2,79	1,70	0,00	3,40	4,1	2,13	3,79
Cl	0,00	0,10	—	0,05	0,05	—	—
H_2O^+	0,13	0,10	0,89	0,59	0,12	0,20	0,53
H_2O^-	—	—	—	—	—	—	0,30
Нерастворимый остаток	—	—	—	0,10	—	—	0,05
Σ	101,16	99,83		101,13	101,67	99,67	101,62
$-0 = (F_2, Cl_2)$	1,18	0,74		1,44	1,8	0,90	1,60
Сумма	99,98	99,09	99,64	99,69	100,87	99,77	100,72

[1] Более поздний анализ, не включенный в сумму.

1. Апатит Кукисвумчорр; Кольский полуостров. В.И. Влодавец [220, стр. 74]. Аналитик: В.И. Влодавец.

2. Апатит; Панда-Хил, Танганьика. Ван-дер-Веен [213, стр. 81], также в работе Динса [57, стр. 393].

3. Беловит (Sr–TR апатит); Кольский полуостров. Л.С. Бородин и М.Ф. Казакова [33, стр. 613]. Аналитик: М.Ф. Казакова.

4. Стронциевый апатит, остаточные отложения Нкомбва-Хилл; Замбия. Динс [57, стр. 393].

5. Апатит, лимонитовая зона выветривания карбонатитов Луэш, Киву, Конго. Брассер и др. [36, стр. 76]. (Содержит Na 0,1–0,2; Mg, Ba, Al, Fe каждый 0,02–0,04.)

6. Апатитовый концентрат, остаточная почва; Сукулу, Уганда. Флеминг и Робинсон, 1960, стр. 971. Также в работе Динса [57, стр. 393].

7. Франколит, фосфатизированная зона. Бусумбу, Уганда. Дэвис [56, стр. 143].

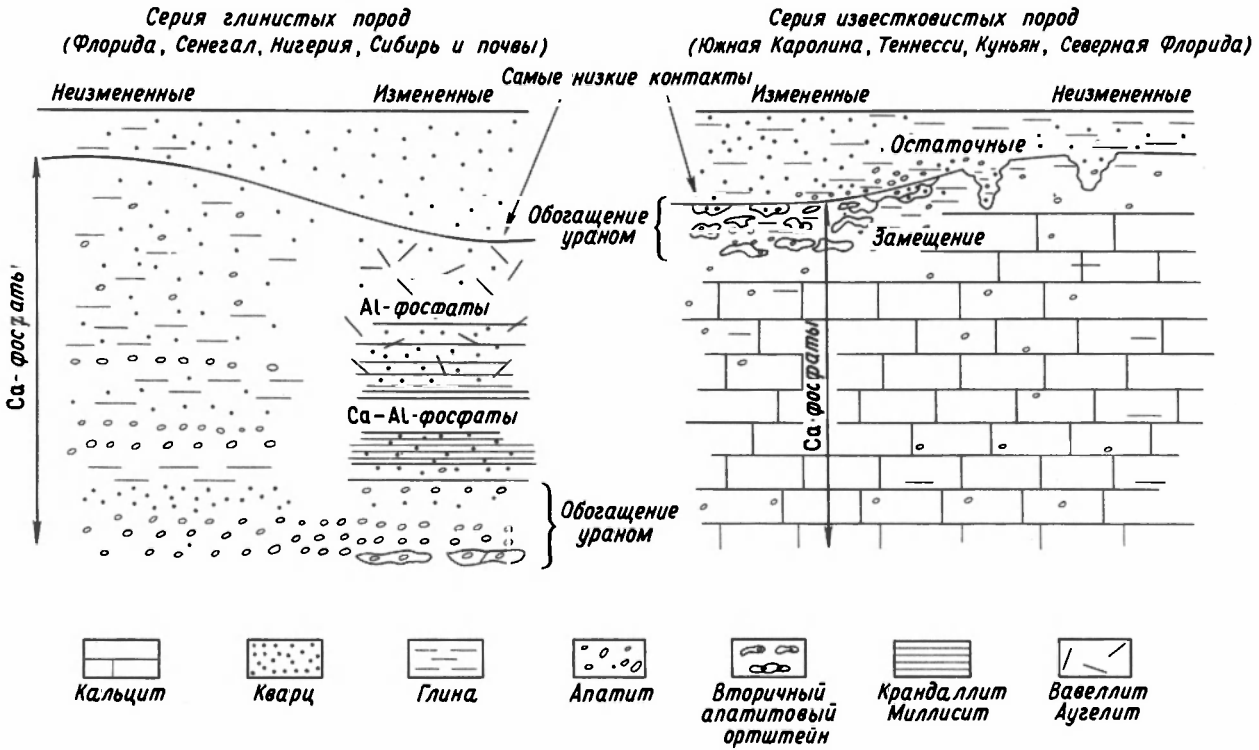
(табл. 7). Апатиты карбонатитов обычно представлены фторапатитами (табл. 8), несколько обогащенными редкими землями и стронцием. Однако в небольших жилах и дайках сиенитового комплекса встречаются необычные разновидности стронциевого апатита (анализ 4), редкоземельно-стронциевого апатита (беловит, анализ 3), цериевого силикатного апатита (бритолит), иттриевого силикатного апатита (абукумалит).

В виде обычного акцессорного минерала апатит составляет всего лишь несколько процентов щелочной магматической породы. Нередки отдельные трубообразные и пластовые тела, содержащие 5–25% апатита, однако во многих карбонатитовых телах известны и более богатые участки. В отдельных конических пластовых залежах комплекса Тундулу Гарсон [84] установил содержание апатита, равное 90%. В плутоне Сыннырапатит составляет 80% породы многих зон пироксенитов [15].

Отдельные залежи апатита в карбонатитах обнажаются на площади от нескольких квадратных метров до нескольких квадратных километров (Кольский полуостров). Более крупные вмещающие материнские массивы, обогащенные апатитом, могут занимать площадь в десятки квадратных километров, и объемы апатита в таких комплексах могут достигать десятков миллионов тонн и в некоторых случаях сотни миллионов тонн [211]. В уникальном Хибинском массиве залежи с содержанием 65% (высокая сортность) и 45% (низкая сортность) апатита и запасами в 2 млрд. т составляют аркообразный пояс протяженностью 16 км.

ВЫВЕТРИВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФАТА

Мы можем рассматривать геохимические особенности выветрелых фосфатов в соответствии с простой схемой, основанной на двух параметрах – литологии материнских пород и интенсивности выветривания. Первичные осадочные фосфаты можно подразделить на известковые, глинистые, мергелистые и кремнистые типы. Однако так как кремни и кварц относительно нерастворимы по сравнению с кальцитом и апатитом, то наша задача существенно ограничивается изучением двух литологических типов – известковых и глинистых фосфатов, так как они подвержены изменениям в интенсивности выветривания. Одна из основных особенностей, выявляющихся при этом, заключается в том, что при относительно одинаковой степени выветривания в породах со сходным химическим составом и литологией образуются месторождения выветривания, сходные по минералогии и даже по текстурам и морфологии независимо от магматического или



Ф и г. 2. Контрастные типы выветривания и обогащения фосфоритов. Воспроизводится по данным Альтшулера и др. [8].

осадочного, островного или континентального происхождения и независимо от климата!

В известковистых фосфоритах изменения, вызванные грунтовыми водами, контролируются бикарбонатным равновесием; режим — от щелочного до нейтрального, продукты выветривания представлены остаточными, осажденными или метасоматическими апатитами в зависимости от интенсивности или продолжительности процесса выветривания (фиг. 2). В глинистых породах кислые метеорные воды не столь сильно подвержены воздействию буферов. Здесь изменения, вызванные действием кислых подземных вод, приводят к формированию латеритных зон выветривания, состоящих из щелочноземельных алюмофосфатов (крандаллит или миллисит) и, в конечном счете, из простых фосфатов алюминия (вавеллит и аугеллит). В мергелистых породах или в формациях, содержащих переслаивающиеся известняки (или доломиты) и глинистые сланцы, умеренное или кратковременное выветривание приводит к остаточному обогащению апатитом, как это было отмечено в обнажениях пород формации Фосфория [139, 67] и фосфоритового комплекса Кара-Тау [39]. После выноса карбонатов мергелистые породы могут замещаться фосфатами алюминия. Наложение протяженной зоны фосфата алюминия на более глубоко залегающий комплекс остаточных и замещенных апатитов было описано для фосфоритов Большие Джебарты в Восточных Саянах в Сибири [28], месторождений Беллона-Айленд [224] и участков в пределах поля распространения "hard rock" во Флориде [69].

Ниже описаны две главные группы известковистых и латеритных алюминиевых фосфоритов. Хотя островные фосфориты обладают многими чертами обеих этих главных групп, они рассматриваются отдельно в их взаимоотношениях с месторождениями гуано.

Литература по фосфатовым месторождениям выветривания очень велика. Работы Смита и Витлача [197], Хатчинсона [103], Маккелви и др. [140], Мальде [145], Уайта и Уорина [223], Альтшулера и др. [6], Динса [57], ООН [212] и Ю.Н. Занина [228] содержат детальные описания по отдельным районам и исчерпывающую библиографию.

Известковистые фосфориты выветривания

Фосфориты морского происхождения. Воздействие кислых дождевых вод на известняки приводит к образованию богатых бикарбонатом, умеренно щелочных подземных вод [83, 119]. Присутствие в известняках апатита не особенно влияет на этот процесс ввиду значительно более высокой растворимости кальцита и устойчивости основных кальциевых фосфатов в щелочных растворах. Анализы

подземных вод в фосфоритных карбонатных породах Флориды, не богатых сульфатом, показывают преобладание HCO_3^- и величину pH обычно в диапазоне 7,5–8,0 [21, 93]. В таких породах апатит, по-видимому, не растворяется в процессе начального или умеренного выветривания. В конечных остаточных фосфоритах, кроме уменьшения $CaCO_3$ или $CaMg(CO_3)_2$ и относительного повышения содержания других компонентов, показали незначительные изменения химического состава [197].

В крупных полях известковистых фосфоритов выветривания отдельные, неправильной формы прерывистые залежи массивных и афанитовых апатитов подстилают чисто остаточные скопления или имна холмах наподобие "кольцевых" и "воротниковых" залежей Теннесси, выполняют расширенные растворами трещины наподобие "рассечек" в Теннесси или карров (полостей с трещинами и выступающими гребешками) в фосфоритах типа "hard rocks" Флориды [197, 219, 69].

Вторичные месторождения в бурых породах Теннесси и "hard rocks" Флориды связаны с постмиоценовым поднятием известняковых плато. Такое поднятие вызывает понижение уровня грунтовых вод и возобновление врезания потоков, что приводит к ускорению инфильтрации и подземному растворению известняков. Тектонический контроль сказывается в распределении остаточных месторождений. Основные месторождения Теннесси встречаются в виде отдельных покровов вдоль долин главных рек и их притоков. Их сортность, мощность и протяженность уменьшаются в месте слияния и на возвышенностях. В верховьях более характерны кольцевые месторождения [197].

Показателем отсутствия растворения апатита является тот факт, что остаточные месторождения являются обломочными по характеру, унаследованного от материнских известняков и доломитов. Анализы чисто остаточных фосфоритов, кроме уменьшения $CaCO_3$ или $CaMg(CO_3)_2$ и относительного повышения содержания других компонентов, показали незначительные изменения химического состава [197].

В крупных полях известковистых фосфоритов выветривания отдельные, неправильной формы прерывистые залежи массивных и афанитовых апатитов подстилают чисто остаточные скопления или импрегнируют их нижние зоны (см. фиг. 2). Вторичные текстуры отражены в характерной терминологии в рудных районах, где апатиты таких залежей именуются "кусковой породой" и "плиточной породой" либо "нодулярным фосфатом". Обычно они не имеют четких нижних контактов и постепенно переходят в нижележащие неизмененные известняки. Встречаются также разновидности полосчатых, осажденных

апатитов, которые покрывают "пятно" массивных апатитов или известняков. Все эти залежи представляют собой пример растворения апатита в верхнем почвенном горизонте, его супергенной транспортировки и фиксации на глубине, осуществляемой в результате метаобрушению и брекчированию пород, приводит к перемешиванию переотложенных и замещенных разновидностей и проникновению вниз лежащих выше обломочных остатков. Это следует из описания раздробленных и сцементированных вновь блоков "плиточной породы" и карстей остаточных и замещенных залежей, автор установил следующую очередность химических процессов:

1. Обогащенный апатитом покров образуется над зонами постепенного выноса карбонатов в верхнем почвенном слое.

2. В результате этого кислые метеорные воды больше не подвержены существенному воздействию кальцитового буфера и подземные воды могут стать слабокислыми либо слабощелочными (pH 6,5–7,5).

3. Метеорные и подземные воды растворяют апатит и становятся обогащенными P_2O_5, проходя через остаточно аккумулированные апатиты.

4. Под воздействием проникающих вниз растворов залегающие на глубине известняки растворяются, обогащая подземные воды Ca^{2+} и HCO_3^- и повышая pH, вероятно, до уровня 7,5–8,5.

5. Вследствие повышенной концентрации Ca^{2+} и увеличения pH в месте взаимодействия и реакции растворов с известняками осаждается апатит, образуя метасоматические замещения, известные как "кусковая порода" или "плиточная порода". Там, где осаждение происходит из обтекающих растворов, образуется порода с полосчатой текстурой.

Подземное растворение известняков таким образом способствует обрушению и брекчированию пород, приводит к перемешиванию переотложенных и замещенных разновидностей и проникновению вниз лежащих выше обломочных остатков. Это следует из описания раздробленных и сцементированных вновь блоков "плиточной породы" и карманов, выполненных вторично сцементированным обломочным апатитом с цементом, представленным более поздними генерациями апатита (см. Смит и Витлач [197] для Теннесси; для Южной Каролины библиография дана в работе Мальде [145]; для северной Флориды данные приведены Эспеншейдом и Спенсером [69], а также Верноном [219]; для Саян – В.З. Блисковским [28]).

Так как оба типа вторичных фосфатов – остаточные и замещенные – пространственно связаны друг с другом и разрабатываются

совместно, то, к сожалению, имеется мало данных по этим отдельным типам. Анализы валовых проб из залежей "hard rock" Флориды (анализ F табл. 2) показывают, что конечным продуктом широко проявленного замещения может быть существенно мономинеральный карбонат-фторапатит. Обратите внимание на сходство с первичным апатитом (анализ А табл. 2). В Южной Каролине [145] и Флориде [69] метасоматический апатит был диагносцирован как карбонат-фторапатит.

Там, где процессы выветривания и выщелачивания интенсивны и продолжительны, в большом масштабе происходит растворение апатита и замещение известняков. Так, даже в рудах типа "brown-rock" В Теннесси, на которые обычно ссылаются как на пример остаточных фосфоритов, Смит и Витлач [197] обнаружили, что метасоматический апатит является главным компонентом вторичных фосфатов. Это в равной степени справедливо для поля "hard rock" Флориды, где большая часть вторичного фосфата разрабатывалась из депрессий, сложенных известняками Окала (эоцен) и Суванни (олигоцен), хотя этот фосфат образовался в результате гипергенной инфильтрации вод сквозь породы залегающей выше формации Хауторн (миоцен).

В табл. 9 показаны данные химических анализов по разрезу через характерную залежь апатита замещенного типа. Наиболее заметные изменения заключаются в концентрации апатита и редких растворимых минералов в верхней части разреза и соответственном увеличении количества карбоната по направлению к основанию разреза.

Табл. 10 отражает влияние различных типов обогащения на содержание урана. В чисто остаточных концентрациях апатит растворяется незначительно и взаимоотношения между U и P_2O_5 до и после выветривания неизменны. Залежи замещения сильно обогащены ураном. Для этого необходимо растворение значительных количеств апатита в залегающих выше породах и высвобождение урана в раствор до его избирательного поглощения из проникающих грунтовых вод метасоматически перестраивающимся апатитом на глубине. Этот тип усиленного обогащения доминирует в протяженных зонах, сложенных твердыми подпочвенными пластами и конкрециями, на относительно небольшой глубине вблизи почвенного слоя. Вторичные месторождения апатита с содержанием урана в пределах от 0,0X% до 0,X% отмечены в Купер-Марл в Южной Каролине (до 0,2% U), в аркозовых песчаниках Гэс-Хилс в Вайоминге (0,74% U) и в аркозовых песчаниках Баварии (до 0,47% U) [1].

Таким образом, процессы остаточного накопления и замещения приводят к формированию зон с необычно высокими концентрациями P_2O_5, F, U и в некоторой степени Sr и Mn. Кроме того, для остаточных

Таблица 9

Данные химических анализов и минерального состава пород профиля, построенного по кровле мергелей Купер (Черпстон, Южная Каролина) и отражающие вариации в гипергенной фосфатизации в зависимости от глубины[1]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	57,7	40,8	31,5	28,9	28,9	27,7	23,0	24,1	21,4
Al_2O_3	5,4	5,2	4,2	4,2	5,4	4,3	3,6	3,6	3,6
Общее Fe в виде Fe_2O_3	1,6	2,1	1,0	1,0	1,2	0,81	0,61	0,82	1,0
MnO	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	1,0	6,6	9,2	10,1	7,0	4,2	3,0	2,8	2,1
CaO	15,5	18,0	21,7	21,6	24,0	29,7	34,6	34,4	37,2
Na_2O	1,0	0,89	0,72	0,68	0,65	0,76	0,71	0,71	0,58
K_2O	1,3	1,0	0,83	0,82	0,93	0,82	0,69	0,70	0,66
TiO_2	0,35	0,31	0,26	0,23	0,27	0,24	0,17	0,20	0,18
F	1,06	0,64	0,40	0,44	0,30	0,28	0,23	0,30	0,25
Cl									
SrO[2]	0,07	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,03
P_2O_5	9,6	5,2	3,8	3,2	2,8	2,4	2,1	2,4	2,1
CO_2	1,8	14,8	21,9	23,6	22,0	24,3	27,3	26,6	28,0
Общая S в виде SO_3	0,65	0,54	0,54	0,43	0,59	0,57	0,38	0,52	0,56
H_2O	3,8	3,8	3,3	3,3	4,7	3,1	2,5	2,5	2,5
Сумма	100,85	99,95	99,41	98,55	98,78	99,22	98,94	99,72	100,18
$-O = F_2$, Cl_2 и S	0,45	0,27	0,17	0,18	0,13	0,12	0,10	0,13	0,10
Скорректированная сумма	100,40	99,68	99,24	98,37	98,65	99,10	98,84	99,59	100,08
Нормативные количества апатита, кальцита, доломита									
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$[3]	23,1	12,7	9,1	7,9	6,7	5,8	5,1	5,8	5,1
$CaCO_3$	4,5	5,0	9,6	7,5	22,2	39,2	51,3	50,0	59,0
$CaMg(CO_3)_2$	–	26,3	37,0	42,5	25,6	14,7	9,9	9,0	4,2

[1] По Мальде [145], Аналитики: Геологическая служба США. Интервал опробования 0,15–0,30 м. Проба № 1 с глубины 7,05 м, №9 – с глубины 9,3 м, относительная высота 10,5 м.

[2] Определено спектральным анализом в виде Sr.

[3] Присутствует в виде франколита.

накоплений характерно обогащение поверхностного материала этими компонентами, что имеет более непосредственное и ярко выраженное влияние на окружающую среду. Но и месторождения замещения достаточно близповерхностны для значительного увеличения радиоактивности и повышения содержаний фтора, фосфата и урана в вадозных водах и почвах.

Таблица 10

Обогащение ураном остаточных фосфоритов (Теннесси) и фосфоритов замещения (Южная Каролина) [8]

	Колумбия, Теннесси Обогащение остаточных месторождений	Содержание, %	
		P_2O_5	U
а	Известняк из стенки трещины, известняк Бигби	1,60	0,00004
б	Фосфорит "brown rock" на контакте	27,2	0,000074
в	Фактор обогащения (б/а)	16	18
	Мергель Купер, Южная Каролина; Интенсивное обогащение		
а	Неизмененный мергель на берегу реки Эшли	4,0	0,005
б	Плотная фосфатная порода, залегающая на мергеле	25,9	0,074
в	фактор обогащения (б/а)	6	15
	Влияние продолжительного дренирования на селективную фиксацию урана в фосфатной плотной породе		
На берегу речки у станции Найнмайл			
	Темный обломок	27,0	0,035
	Светлый обломок	26,9	0,11
В Роудкат, к югу от Лэмбс			
	Темный обломок	27,2	0,064
	Светлый обломок	25,5	0,12

Карбонатиты. Выветривание вызывает коренные изменения в экономике апатитовых месторождений в карбонатитах и влиянии их на окружающую среду. Апатитовые сёвиты и бефорситы по высоким содержаниям карбонатов близки к морским фосфатным известнякам и характеризуются сходной последовательностью изменений. В процессе умеренного выветривания доминирующее значение имеет вынос кальция, который приводит к формированию остаточных почв, сильно обогащенных минералами, менее растворимыми, чем кальцит, и образованию потенциально богатых залежей фосфата, железа, ниобия и редких земель. Так как материнские породы падают круто, то обогащение остаточных почв выражено ярко. Поскольку карбонатиты обычно занимают центральные, приподнятые части некков или центральные части эродированных вулканических центров, их остаточные почвы широко распространены, образуют залежи на передних частях склонов и заполняют со всех сторон долины делювием и аллювием необычного состава [56, 57] (см. химические и минералогические анализы в табл. 7 и 8).

На месторождении Якупиранга в Бразилии неизмененные апатитовые сёвиты содержат 5–15% апатита в виде изолированных круглых зерен или агрегатов призматических кристаллов в шлирах и прожилках. Растворение карбонатов привело к образованию остаточных отложений мощностью 1–10 м со средним содержанием P_2O_5 22% (55% апатита) и 26% Fe_2O_3.В красных почвах на породах комплекса Сукула-Хилс в Уганде запасы апатита составляют 200 млн. т. Они представляют собой нерастворимый остаток нескольких миллиардов тонн карбонатитов [58]. Мощность этих почв изменяется от 15 до 66 м и они содержат около 32% апатита, 28% магнетита, 30% гётита и гематита, 7% кварца и небольшие количества акцессорных минералов, включая 0,4% пирохлора [58, стр. 115]. Из девяти карбонатитовых комплексов, разрабатываемых на апатит, шесть представлены остаточными почвами [57]. На месторождении Дорова в Южной Родезии вулканические трубки с кальцитом, апатитом, магнетитом и вермикулитом обеднены кальцием до глубины 60 м и содержат в среднем 15–20% апатита [106].

Частные анализы нескольких карбонатитов Индии и покрывающих их почв показывают степень остаточной концентрации ряда элементов, которая характерна для обогащенных карбонатитов (табл. 11).

Как видно из табл. 8 и следует из многочисленных химических и минералогических исследований [56, 84, 148, 57], первичный апатит карбонатитов представлен фторапатитом и для апатита из крупных остаточных покровов установлен существенно идентичный состав. Он, очевидно, не был растворен или изменен при выветривании, которое привело к его концентрации. В действительности остаточный апатит имеет характерную овоидную форму, унаследованную от материнских сёвитов как в месторождениях Бразилии [148], так и в Восточной Африке [57].

В некоторых карбонатитах встречаются также значительные залежи вторично осажденного и метасоматического апатита. Так же как и в осадочных фосфоритах, они представляют собой более позднюю или более интенсивную стадию выветривания по сравнению с чисто остаточными залежами и отличаются от последних по составу и структуре. Как видно из табл. 8, вторичный апатит представлен карбонат-фторапатитом. На месторождении Бусумби волокнистые агрегаты переотложенного франколита окаймляют зерна фторапатита [56]. В остаточных почвах комплекса Букусу вторичные фосфаты встречаются на глубине ниже 15 м в виде франколита, цементирующего гранулярный остаточный апатит [58]. Вторичный апатит обычно образует в кавернозных породах массу, состоящую из конкреций и модулей [56, 58].

Таблица 11

Анализы карбонатитов и остаточных почв Индии [58]

Район	Карбонатиты[1]				Остаточные почвы[2]					
	Ba	Sr	Nb	Ce	P_2O_5	Ba	Sr	Nb	Ce	P_2O_5
Амба-Донгар, Гуджарат	0,60	0,42	0,03	0,2	Не анализировался	1,0	0,12	0,05	0,8	2,33
	4,7	0,76	0,13	0,92	1,32	9,2	0,27	0,08	1,1	1,35
Невания, Раджастхан	Следы	1,2	0,06	0,06	2,50	Следы	0,12	0,035	0,05	5,24
	0,02	0,9	0,005	0,02	Не анализировался	0,03	0,06	0,06	0,1	6,25
Севатур, Мадрас	0,12	0,91	Не определялся	0,04	1,38	0,06	0,1	0,006	0,07	8,18
	0,09	1,10	Не определялся	0,05	3,09	0,12	0,2	0,02	0,1	6,38

[1] Приблизительная точность определений (млн$^{-1}$): Ba 50, Sr 20, Nb 10, Ce 100.

[2] Случайные пробы, не обязательно представленные продуктами выветривания проб, расположенных в той же строке.

В районе Ватерберг в Западном Трансваале вынос кальция и обогащение сопровождались обрушением. Последующее растворение апатита в обедненной кальцием зоне вызвало повторную цементацию железистых и апатитовых карбонатных брекчий [57]. В Гленовере (ЮАР) фосфатная брекчия образует чашеобразное тело мощностью 150 м в центре карбонатитового массива и состоит из метасоматически измененного бефорсита, сцементированного друзовидным апатитом [86].

Характер минералов, сопутствующих апатиту, также служит показателем степени и интенсивности выветривания. Там, где вторичный апатит является характерным минералом, распространены гётит и лимонит, а не оливин. Помимо выноса кальция, изменения выражаются также в развитии супергенного герасимовскита $NbTi(OH)_9$ по эпистолиту; смирновскита $Th_{1-x}PO_4 \cdot H_2O$ и гидратированных силикорабдофанов по беловиту и стенструпину; гидратации пирохлора и появлении ниобиевого лейкоксена в химически измененных почвах над карбонатитами массивов Ловозеро и Кия в СССР [186], а также в Бразилии и Африке [213].

Главные последствия выветривания апатитовых карбонатитов заключаются в том, что крепкие плотные породы превращаются в остаточные образования, достаточно обогащенные фосфатом и достаточно рыхлые и мягкие, что позволяет в широком масштабе применять дешевые методы разработки месторождений. Параллельно с этим происходит естественное рассеяние материала в результате эрозии и смыва, вызванных потоками. Это приводит к значительному площадному накоплению в почвах P_2O_5, F, Sr, TR и Th. Таким образом, в условиях прогрессирующего выноса кальция и выветривания эти экзотические почвы становятся источником обогащения грунтовых вод, а также появления новых редких минералов гипергенного происхождения. Обсуждение этих вопросов будет сделано ниже; (см. также работу Фишера [72]).

Там, где апатит не образует концентраций, достаточных для разработки месторождений на это полезное ископаемое, он может быть ценным побочным продуктом при добыче ниобия и редких земель. (См. табл. 7, а также работы Хейнриха [97] и Динса [58].)

Измененные выветриванием глинистые фосфаты

Латеритные алюмофосфаты. В районах с интенсивным и продолжительным дренированием грунтовыми водами глинистые фосфориты неравномерно пересекаются протяженными осветленными зонами выщелачивания и изменения, состоящими из алюмофосфатов. Эти зоны существенно латеритные, что следует из изменений химического

состава в вертикальном разрезе от кальциевых, богатых силикатами пород в основании разреза до зоны, в которой все основания и силикаты (кроме кварца) удалены. Физически это выражается в появлении чрезвычайно пористой пузырчатой породы, в которой губкообразная масса уплотнена при кристаллизации вторичных минералов (алюмофосфатов) [26, 11].

Зоны изменений, образованные алюмофосфатами, описаны для месторождений Нигерии [181], галечников [5, 11] и "hard rock" Флориды [69], месторождений Сенегала [42, 194] и Сибири [227]. Все они, за исключением месторождений Сибири, образовались в результате четвертичного выветривания. Эти месторождения имеют гипергенное происхождение и характеризуются одной и той же парагенетической последовательностью, которая заключается в постепенном замещении апатита и глин фосфатами кальция и алюминия: крандаллитом $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$, миллиситом $(Na, K)CaAl_6(PO_4)_4(OH)_9 \cdot 3H_2O$ и в конечном счете, вавеллитом $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ или, как в Сенегале [42], аугелитом $Al_2(PO_4)(OH)_3$. Кроме того, на ранних стадиях выщелачивания трехслойные глины (монтмориллонит или иллит) превращаются в каолинит [11, 43, 228]. Во Флориде это превращение глин возникло в результате широко распространенного регионального выветривания, обусловившего внутрикристаллическое выщелачивание кремния и эпитаксическую нуклеацию новообразованного каолинита на остаточном двухслойном покрове [10]. Массовое развитие существенно натриевого миллисита можно ограничить районами, где монтмориллонит не был превращен полностью в каолинит [171].

Характер латеритного изменения при гипергенном образовании фосфата алюминия путем замещения показан в анализах по вертикальным разрезам через зоны изменений для формации Боун-Вэлли во Флориде (табл. 12) и Белкинского месторождения в Сибири (табл. 13). Содержание SiO_2 в среднем выше в верхней части разреза, где он почти полностью представлен кварцем. Сверху вниз резко возрастает содержание CaO, CO_2 и F, которые являются компонентами апатита, и Na_2O, который частично входит в состав апатита. Относительные изменения показаны на фиг. 3, где главные окислы из анализов по профилю Боун-Вэлли нанесены на диаграмму в величинах, вычисленных по отношению к свободному кремнезему. Поскольку в разрезе мало глин, то это эквивалентно удалению кварца, который остается инертным при изменении [11]. CaO и Al_2O_3 комплементарны по отношению один к другому в процессе изменения с образованием фосфатов алюминия, а содержание P_2O_5 незначительно но

Таблица 12

Химические и минералогические анализы профиля в зоне латеритного изменения фосфата формации Боун-Вэлли, Хоумленд, Флорида [11], %

Компонент	Но-20	Но-20А	Но-21	Но-22	Но-23	Но-24	Но-25
SiO_2	51,48	62,60	40,92	57,24	69,46	68,08	51,32
Al_2O_3	8,26	5,98	12,48	14,17	8,16	9,40	14,91
Fe_2O_3[1]	2,76	2,86	2,61	2,17	1,32	1,33	2,19
MnO	0,70	0,53	2,14	0,16	0,16	0,14	0,13
MgO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	8,98	8,25	8,00	3,10	0,90	0,20	1,20
Na_2O	0,23	0,13	0,12	0,15	0,06	0,04	0,03
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO_2	0,37	0,40	0,63	0,63	0,31	0,42	0,65
P_2O_5	19,72	13,60	20,79	12,79	11,61	11,32	16,35
Потери при прокаливании[2]	6,76	6,09	11,72	9,96	7,91	9,18	13,24
CO_2	0,80	0,24	0,26	0,05	0,02	0,02	0,05
F	1,15	0,52	0,63	0,59	0,51	0,70	0,53
Cl	0,03	0,02	0,04	0,01	0,03	0,02	0,01
SO_3[3]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr_2O_3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U[4]	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Сумма	101,28	101,28	100,39	101,06	100,49	100,89	100,65
$-0 = F_2, Cl_2$	0,49	0,23	0,28	0,25	0,23	0,31	0,22
Скорректированная сумма	100,79	101,05	100,11	100,81	100,26	100,58	100,43
$H_2O-(110\,^{\circ}C)$	0,35	0,49	1,13	0,64	0,73	0,39	0,88

Главные минералы в порядке уменьшения распространенности[5]

Кварц	Кварц	Кварц	Кварц	Кварц	Кварц	Кварц
Апатит	Крандаллит	Крандаллит	Крандаллит	Вавеллит	Вавеллит	Вавелпит
Крандаллит	Апатит	Вавеллит	Вавеллит	Крандаллит	Гётит	Крандаллит (сл.)
Вавелпит	Вавеллит	Каолинит	Каолинит	Гётит	Крандаллит	Гётит (сл.)
Каолинит	Каолинит	Апатит (сл.)	Гётит	Каолинит		
Гётит	Гётит	Гётит				

[1] Общее железо, часть которого может присутствовать в виде закисного железа.

[2] Потери при прокаливании включают адсорбированную воду (H_2O^-), но не CO_2.

[3] Общая сера; сульфиды не обнаружены.

[4] Уран дан в виде металла, так как его валентное состояние не установлено.

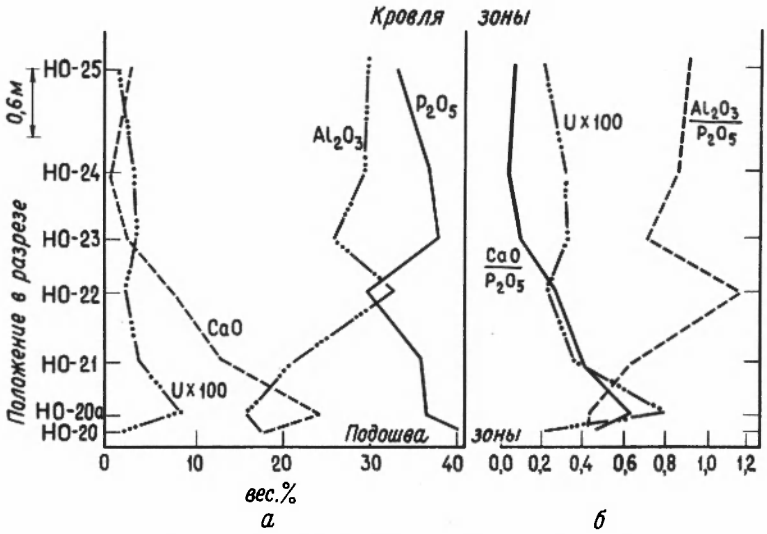
[5] сл. — следы (< 2%).

Таблица 13

Химические анализы разреза в зоне латеритного изменения алюмофосфатов Белкинского месторождения, Горная Шория, СССР [228] (вес. %)

Глубина, м	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	MnO	TiO_2	K_2O	Na_2O	CO_2	Потери при прокаливании	H_2O^-	F	Сумма	-O=F	Сумма
1,5	11,60	31,52	20,00	10,26	2,66	1,45	0,92	1,85	0,41	0,14	0,27	18,31	0,46	0,08	99,93	0,03	99,90
3,5	18,14	32,19	18,81	7,78	2,58	0,50	0,33	2,70	0,65	0,14	0,00	16,26	0,50	0,012	100,59	0,005	100,58
7,0	8,17	22,34	23,60	14,08	4,80	4,80	2,16	2,05	0,90	0,20	0,00	15,42	1,42	0,30	100,24	0,12	100,12
14,5	18,45	26,76	20,20	11,88	4,92	0,00	0,09	2,95	0,64	0,11	0,00	13,46	0,58	0,08	100,12	0,03	100,09
20,0	14,53	18,22	10,60	20,72	22,16	0,52	0,58	1,05	0,53	0,20	1,40	8,48	0,20	1,00	100,19	0,42	99,77
25,0	18,59	18,62	7,70	18,52	24,70	0,00	0,27	1,15	0,43	0,18	0,80	9,06	0,24	0,88	101,14	0,37	100,77
30,0	19,80	13,83	7,35	23,35	26,65	0,00	0,31	0,85	0,38	0,16	2,24	5,18	0,16	1,13	101,38	0,47	100,91
40,0	14,82	18,62	10,94	20,08	22,16	0,54	0,57	1,05	0,55	0,28	0,00	10,04	0,30	0,88	100,83	0,37	100,46

неуклонно возрастает по направлению к основанию разреза, что отражает общее исчезновение некоторых фосфатных минералов при выщелачивании и изменении. За исключением неравномерностей в первичной слоистости (появление мощного слоя глин, представленного в пробе Но-22), общий наклон кривых для CaO и Al_2O_3 и величины их отношений к P_2O_5 соответствуют постепенному замещению



Ф и г. 3. Химические различия в алюмофосфатной зоне, связанные со стратиграфией.

а — окислы, пересчитанные на бескремнистое вещество; б — отношения окислов в бескремнистом веществе. Из работы Альтшулера и др. [11].

апатита (3,3CaO к $1P_2O_5$) крандаллитом и вавеллитом (оба содержат $3Al_2O_3$ к $2P_2O_5$). Таким образом, содержание Al_2O_3 возрастает вполовину медленнее по сравнению с понижением содержания CaO.

Кайдекомм [42] отмечает присутствие аугелита в верхней части зоны изменения в Сенегале, и, так как отношение Al/PO_4 в нем еще выше, чем в вавеллите, он может представлять собой минерал конечной фазы изменения. Однако парагенетические взаимоотношения неизвестны.

Железо мобилизуется с образованием зон конкреций и ортштейна в латеритизированных фосфатах. В месторождениях Флориды лимонит и гётит являются главными минералами. Они осаждаются из проникающих вниз богатых гуматами грунтовых вод [6]. Вследствие

взаимодействия с фосфатоносными растворами эти вторичные залежи железа могут частично замещаться конкрециями вивианита $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, а также бераунитом $FeFe_4(PO_4)_3(OH)_5 \cdot 3H_2O$ и какоксенитом $Fe_4(PO_4)_3(OH)_3 \cdot 12H_2O$ [27]. Ван-Тассел [215] сообщает о гипергенном развитии какоксенита в ассоциации со штренгитом $FePO_4 \cdot 2H_2O$ и вторичным апатитом, которые все вместе замещают брекчию в карстах палеозойских известняков. Мур [158] выяснил структурные взаимоотношения между главными фосфатами железа и отметил существование субаэральной последовательности образования бераунита по дюфрениту в фосфатизированных залежах железа.

В условиях кислотного разложения фосфаты железа и алюминия устойчивы сравнительно с апатитом. Однако фосфаты железа не распространены и по объему незначительны в осадочных фосфоритах по сравнению с повсеместно распространенными фосфатами алюминия. В латеритизированных фосфоритах Флориды фосфаты железа встречаются только в виде рассеянных конкреций. В латеритизированных фосфоритах Сенегала железо встречается главным образом в виде гётита и изоморфной примеси в миллисите (ср. с разновидностью паллита [44]). Относительная бедность этих образований фосфатами железа может быть обусловлена значительным накоплением гумуса в почвах этих чрезвычайно влажных районов, восстановительным эффектом органических кислот в водах, дренирующих эти территории, и относительно высокой растворимостью образующихся фосфатов закисного железа [102].

Латеритоидные фосфаты алюминия значительно обогащены ураном и он в некоторой степени дифференцирован в пределах этих залежей, тесно и почти полностью ассоциируясь с главными минералами. Для фосфоритов отмечались лишь ничтожные количества собственно урановых минералов, представленных отунитом $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ из Флориды [5] и торнбернитом $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ из Марокко [14]. Например, неизмененные фосфориты формации Боун-Вэлли содержат в среднем 0,008% урана и 10 – 15% P_2O_5. Напротив, в разрезах типичных фосфатов алюминия содержание урана составляет 0,012%, а P_2O_5 – от 8 до 12% [11]. Кроме того, поскольку зона фосфатов алюминия во Флориде содержит 60 – 70% кварца и подчиненное количество каолинита, в которых мало урана, фосфатная фракция этой зоны характеризуется 2 – 4-кратным обогащением ураном, поступившим из разреза, сложенного первоначально более мощной толщей пород [12].

Распределение урана внутри зоны фосфатов алюминия показано на графиках фиг. 3. Содержание урана резко возрастает в основании

разреза, понижается в середине и становится относительно низким в верхней половине разреза. Кроме того, в распределении урана отмечается сходство с кальцием и наиболее тесная ассоциация его с фазами, более обогащенными кальцием. Таким образом, апатитовые гальки в основании этой зоны наиболее обогащены ураном, содержание которого здесь колеблется от 0,1 до 0,3%, тогда как гальки из эквивалентных неизмененных горизонтов содержат всего лишь 0,02% урана. Концентраты крандаллита и миллисита из средней части зоны содержат около 0,03 – 0,05% урана, а вавеллит из верхней части зоны – всего лишь 0,002 – 0,004% урана [45, 8].

Характер распределения урана хорошо согласуется с особенностями гипергенного изменения в зонах развития фосфатов алюминия. В верхней части зоны уран высвобождается при растворении апатита, поступает в раствор в виде ионов уранила и ураната в просачивающиеся кислые грунтовые воды и вторично концентрируется в крандаллите и пористых, частично выщелоченных гальках апатита в основании зоны путем структурного замещения кальция ураном (IV) и, возможно, адсорбции и поверхностной реакции урана (VI) [8]. Постепенное развитие вавеллита вызывает непрерывное удаление урана, его ремобилизацию и миграцию вниз в те зоны, где все еще существуют крандаллит и апатит.

Скандий и редкоземельные элементы также могут образовывать необычно высокие концентрации во вторичных фосфатах. Данные на этот счет скудные, но убедительные. Содержание скандия может быть аномально высоким в диагенетически измененных фосфоритах. В богатых органическим веществом и пиритом костных слоях майкопской свиты содержание скандия достигает 150 млн$^{-1}$ [31]. Более типичный первичный апатит морского происхождения содержит всего лишь 1 – 10 млн$^{-1}$ Sc [9], а неизмененные фосфориты из формации Фосфория – около 10 млн$^{-1}$ Sc [91]. Тем не менее вторичные фосфаты алюминия, произошедшие из пород формации Фосфория в штатах Юта и Невада, а именно крандаллит, миллисит, гойяцит и варисцит, содержат 10 – 1000 млн$^{-1}$ Sc [80]. До 0,8% Sc установлено в крандаллите из Фэйрфилда в штате Юта [80], где также накапливается значительное количество скандия в процессе гипергенного изменения с образованием собственного фосфатного минерала скандия – стерреттита $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ (Мроуз и Ваппнер, 1959 г.). Однако обычно месторождения массивных вторичных фосфатов алюминия Сенегала и Флориды содержат менее 10 млн$^{-1}$ Sc [80].

Группа минералов плюмбогуммита и латеритизированные карбонатиты. Крандаллит и другие изоструктурные соединения

группы плюмбогуммита (табл. 14) имеют алунитовый тип структуры, в которой простые катионы удерживаются в крупных открытых полостях с координационным числом 12 [98]. Это делает крандаллит особенно подходящим для вхождения в структуру этого минерала крупных катионов и Фрондел [79] описал вхождение Sr в крандаллит латеритных фосфатов алюминия. Исследования Капдекомма и Орлиака [44]

Таблица 14

Алюмофосфаты с алунитовой структурой, обнаруженные в латеритизированных залежах фосфата

Плюмбогуммит	$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Крандаллит	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Горсейксит	$BaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Гойяцит	$SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Флоренсит	$CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$
Вудхаузеит	$CaAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$
Сванбергит	$SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$

показали значительное поглощение Sr и Ba твердыми растворами в крандаллите из Тиеса в Сенегале и из Бразилии (обр. K, табл. 15). Анализы и данные этих авторов приведены в табл. 15. Два нанесенных на диаграмму анализа в действительности относятся к образцам гойяцита. Возможным примером такого же кристаллохимического контроля может служить частичный анализ редких земель в смешанной миллисит-крандаллитовой породе из формации Боун-Вэлли (анализ E табл. 15), где в минералах отмечается значительное накопление крупных ионов лантана относительно ионов церия в сравнении с первичным апатитовым источником этих элементов (ср. с анализом A табл. 5).

Минералы группы плюмбогуммита развиваются также в виде вторичных продуктов интенсивного выветривания над карбонатитами [143]. Монацит и флоренсит гидротермального происхождения вместе с апатитом, баритом и стронцианитом, обогащенными стронцием и редкими землями, остаются неизменными в частично обедненных кальцием, остаточно обогащенных почвах в Канганкунде-Хиле [57]. При более интенсивном выветривании эти минералы и породообразующие алюмосиликаты изменяются и трансформируются, тогда как апатит растворяется и фосфорная кислота высвобождается после полного выноса

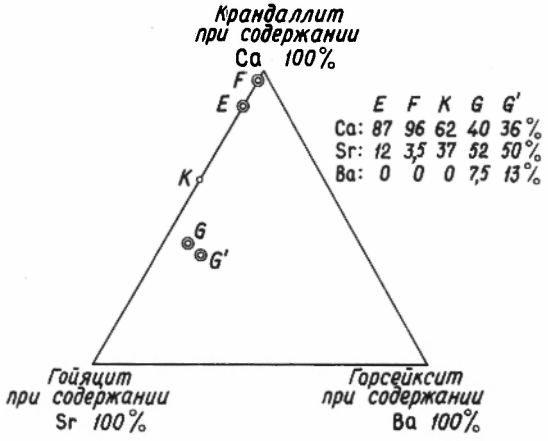
Таблица 15

Анализы крандаллитов из месторождения Тиес, Сенегал [44]

Проба	E		F		G	
	вес. %	мольное отношение	вес. %	мольное отношение	вес. %	мольное отношение
Na_2O	0,08	0,001	0,09	0,0015	0,07	0,001
K_2O	0,04	0,0004	0,04	0,0004	0,11	0,001
CaO	11,22	0,200	11,87	0,212	4,65	0,083
BaO	Следы		Следы		2,25	0,015
SrO	2,91	0,028	0,70	0,007	11,26	0,108
MgO	0,20	0,318	0,20	0,329	0,20	0,312
Al_2O_3	32,44	0,015	33,58	0,024	31,86	0,011
Fe_2O_3	2,37	0,200	3,84	0,207	1,71	0,204
P_2O_5	28,45	0,937	29,38	0,928	28,91	0,806
H_2O^-	1.47	0,046	0,75	0,023	0,49	0,112
H_2O^+	16,86		16,71		14,50	
HF нераство-римая	0,93		0,46		2,24	
$Fe_2O_3^*$	0,18		0,10		0,10	
TiO_2	1,08		0,49		0,15	
SiO_2	1,93		1,88		1,40	
Сумма	100,16[1]		100,09[1]		99,90[1]	

[1] Опубликованные величины не верны, в таблице они приведены в исправленном виде.

* В таблице дважды приведены содержания Fe_2O_3. — *Прим. перев.*



кальция. Так, Макки [143] и Динс [57] отмечают присутствие флоренсита и обогащенных редкими землями гойяцита и горсейксита с сопутствующим редкоземельным вторичным монацитом в качестве гипергенных продуктов над африканскими карбонатитами. Вторичный редкоземельный монацит, вероятно, вместе с флоренситом также обнаружен в виде продукта выветривания в Магнет-Ков в Арканзасе [179]. Гипергенная залежь, состоящая из ранних разновидностей вторичных монацита, барита, горсейксита, гётита, псиломелана и минералов ниобия и тантала, залегает на глубоко выветрелых и полностью лишенных кальция карбонатитах Мрима в Кении [52]. Эти вторичные минералы замещения и переосаждения встречаются в почвах, имеющих большую мощность. В почвах отсутствуют кальцит или апатит, хотя они развиты на сёвитах.

Нодули вторичного горсейксита найдены в нескольких местах в выветрелых мергелях формации Баши в Алабаме, сложенной глауконитовым песком и ископаемой фауной [154]. Хотя этот минерал назван горсейкситом, он чрезвычайно обогащен стронцием, редкими землями и кальцием и имеет состав, соответствующий формуле (Ba, Ca, Sr, Ce)$Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ [154]. Хотя происхождение этих нодулей сомнительно, они, вероятно, являются продуктом вторичного изменения глауконитового мергеля, так как глаукониты явно ассоциируются с конкрециями апатита или окаймлены апатитовыми корочками.

Необычное, хотя и незначительное по объему, проявление крандаллита и гидроксилапатита – продуктов вторичного изменения продолжительного выщелачивания и выветривания гипергенного варисцита $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ – установил Ларсен в хорошо известном районе Фейрфилд в штате Юта [128]. Этот материал образовался в результате постоянного воздействия гипергенных, обогащенных фосфатом растворов на ранние нодули варисцита. Сам крандаллит замещается миллиситом и вардитом, и они в свою очередь позже окаймляются или выполняются энглишитом, гордонитом, оверитом, монтгомериитом и стерреттитом. Это проявление наряду с несколькими другими важно, поскольку оно позволило установить, что варисцит не является устойчивой формой субаэральных алюмофосфатов. Вудхаузеит и сванбергит встречаются в фосфатизированных кембрийских сланцах Казахстана в ассоциации с широко проявленным урановосным горсейкситом [231].

ВЫВЕТРИВАНИЕ, СВЯЗАННОЕ С ГУАНО

Условия накопления гуано

Скопления экскрементов относятся к другой важной категории месторождений фосфата. Этот вопрос был освещен в прекрасной детальной работе Хатчинсона [103][1], который отметил, что большие по масштабам концентрации фекалий встречаются только в том случае, если колонии "...организмов велики, обеспечены питанием в пределах большого (и чрезвычайно продуктивного) тропофорного поля и если они возвращаются в ограниченное по размерам место для отдыха и размножения" [103, стр. 4]. Для постоянного накопления это место должно быть относительно свободным от хищников. Здесь не должно быть также частых или продолжительных дождей. Только гнездовья птиц и летучих мышей отвечают этим требованиям и могут иметь в некоторой степени геохимически важное значение.

Для формирования значительных залежей фосфатного гуано летучих мышей (чироптерита) наиболее благоприятны сухие пещеры карстовых образований, расположенные в теплых плодородных районах. Карстовые районы Багамских, Больших Антильских и Малых Антильских островов, Индонезии и Таиланда представляют собой хорошие примеры накопления древних и современных отложений гуано. Многие каверны в известняковых поясах Чехии, Аппалачей, Техаса, Нью-Мексико все еще благоприятны для обитания колоний летучих мышей, но гуано здесь в большинстве случаев сформировалось в доголоценовое время и, возможно, в более теплые периоды. Для накопления гуано птиц благоприятны засушливые острова и в меньшей степени побережья мысов, расположенных на границе с чрезвычайно продуктивными районами моря.

Таким образом, большая часть островных месторождений гуано была найдена на маленьких островах в пределах поясов Мирового океана, характеризующихся развитием главных дивергенций в циркуляции вод, где холодные, богатые питательными веществами глубинные воды выносятся к поверхности в результате абвеллинга. Такие плодородные пояса, богатые планктоном и рыбой, известны вдоль западных побережий континентов в тропиках и широтах, подверженных пассатным ветрам – у берегов Перу, Калифорнии, Анголы и Западной Австралии. Месторождения гуано на островах в Перу и на полуострове Мехильонес в Чили, месторождения залива Салданья в

[1] Материалы, приводимые в данной статье, в значительной степени основываются на этой работе.

ЮАР представляют собой хорошо известные примеры такого геофизического контроля. Плодородные пояса абвеллингов встречаются в пограничных зонах, разделяющих северные и южные экваториальные течения западного направления с экваториальными контртечениями. Холодные воды изливаются на поверхность и текут к полюсам в противоположном направлении от места дивергенции течений. Существование многих главных месторождений фосфата на островах Тихого океана обусловлено конфигурацией этих течений. В частности острова Науру, Ошен, Хауленд, Бейкер и Джарвис расположены вблизи широты 0° в пределах Южнотихоокеанской экваториальной дивергенции.

Другие районы также могут быть значительно обогащены питательными веществами. Физические, химические и биологические аспекты океанографии освещены в исчерпывающих работах Свердрупа и др. [199], Хилла [100] и Хедгепета [96]. Для ознакомления с всеобъемлющими, критически осмысленными биогеохимическими данными, а также со многими аспектами культуры, необходима работа Хатчинсона [103]. Убедительные обобщения и выводы даны в работах Маккелви [138], а также Шелдона [190], который предложил палеохронологическую интерпретацию. Уайт и Уорин [223] дают полный обзор и приводят многочисленные новые наблюдения по геологии и распределению островных фосфатов в юго-западной части Тихого океана, а также – наряду с Хатчинсоном [103] – полную библиографию.

Полутвердые экскременты птиц представляют собой чрезвычайно водонасыщенную смесь органических соединений азота, богатую мочевой кислотой или уратами, оксалатами, пуринами и содержащую умеренные количества фосфата, сульфата, Na, K, Ca, Mg, Cl и кератина. Соединения мочевой кислоты легко разлагаются бактериями с образованием аммиака, щавелевой кислоты и CO_2. Свежее гуано быстро теряет ураты, аммиак, органическое вещество и, в конечном счете, растворимые оксалаты, щелочные и щелочноземельные хлориды, сульфаты и некоторое количество фосфатов (табл. 16). В результате старения и постоянного выщелачивания остаточный материал – существенно выветрелое гуано – превращается в концентрированное отложение неорганических фосфатов кальция, которое может содержать также значительное количество сульфатов кальция. На промежуточных стадиях в изменяющемся гуано образуется много сильно гидратированных и легко растворимых аммониевых и щелочных фосфатов, сульфатов и оксалатов. Бо́льшая часть этих растворимых соединений и минералов быстро выщелачивается, но фосфат может смешиваться

Таблица 16

Древнее азотное гуано, острова Чинча, Перу (вес. %)

	I				II			
	Растворимо в холодной H_2O	Растворимо в горячей H_2O	Нерастворимо в H_2O	Сумма	Растворимо в холодной H_2O	Растворимо в кипящей H_2O	Нерастворимо в H_2O	Сумма
H_2O^-	22,20	–	–					
H_2O^+		1,33	3,46	28,48	10,67	–	8,06	18,73
Органическое вещество	1,50				0,24	1,00	2,97	4,21
Гумус	–	–	2,64	2,64	–	–		
CaO	–	0,10	11,87	11,97	0,	0,61	29,85	30,47
MgO	–	0,08	0,73	0,80	–	–	1,09	1,09
NH_3	5,21	1,48	–	6,68	0,14	–	–	0,14
Na_2O	?Следы	?0,06	–	?0,06	1,91	–	–	1,91
K_2O	4,37	–	–	4,37				
SO_3	3,64	–	–	3,64	0,68	–	–	0,68
P_2O_5	4,35	0,42	10,20	14,92	0,64	0,53	38,56	39,73
Щавелевая кислота	5,03	–	1,44	6,47	Следы	–	–	Следы
Мочевая кислота	–	16,52	–	16,52	–	0	–	–
	1,70	–	–	1,70	0,87	–	–	0,87
Песок	–	–	1,56	1,56	–	–	2,04	2,04

I. Обычное гуано. Анализы заимствованы Хатчинсоном [103] у Д. Смита (1845).
II. "Уплотненное гуано". Дифференцированные штуфы в обычном гуано. Анализы заимствованы Хатчинсоном [103] у Д. Смита (1845).

с компонентами метасоматических растворов, поступающих из нижележащих пород, давая различные новые залежи Таким образом, гуано является как объектом, так и источником выветривания.

Вслед за Хатчинсоном [103] и Уайтом и Уорином [223] мы рассмотрим здесь три главные категории гуано: азотное, фосфатное, фосфатизированных пород.

Азотные гуано

В табл. 16 показаны состав древних азотных гуано из главных месторождений мира, характеристики их растворимости, особенности последовательной минерализации и химических изменений, свойственных разложению и выщелачиванию. Обсуждение результатов исследований свежего помета и современного гуано дано в работе Хатчинсона [103], который отмечает содержание азотного органического вещества в гуано до 80%. "Твердое" гуано (анализ II) представляет собой зацементировавшуюся разновидность нормального гуано (анализ I), и его нерастворимая часть состоит существенно из брушита при допущении, что бо́льшая часть воды должна входить в этот минерал. Напротив, менее выщелоченное, нормальное гуано все еще сохраняет значительное количество оксалатов, воды и растворимых фосфатов и сульфатов. Кроме того, соотношения нерастворимого фосфата и кальция дают возможность обнаружить присутствие некальциевого фосфата.

Залежи азотного гуано стратифицируются в результате ежегодного отложения и встречаются в виде мощных покровов, возвышающихся над основаниями островов на 44 м, как это установлено на Саут-Чинча (средняя мощность 28,5 м). Эти островки невелики по размерам, залежи не оказывают существенного влияния на окружающую среду, а в масштабах глобальной геохимии фосфора они просто крошечные (см. расчеты Хатчинсона [103]). Тем не менее в экономическом смысле они сыглали важную роль. Запасы трех островов Чинча в совокупности могут составлять 12 – 15 млн. т гуано [103]. Однако локальное влияние этих месторождений на окружающую среду может быть чрезвычайно значительным вследствие обогащения прибрежных вод концентрированными растворами с очень высоким содержанием питательных веществ, способности этих растворов вызывать "красные приливы" и массовую гибель рыбы.

Фосфатные гуано и фосфатизированные известняки

Кальциевые фосфаты, образовавшиеся из гуано, могут быть чисто остаточными накоплениями. Они также могут встречаться в виде фосфатизированных, раздробленных волнами кальцитовых обломков, сцементированных осажденным и остаточным кальциевым фосфатом. Они образуют тонкие, непрерывные коры, покрывающие сотни маленьких островков в Тихом океане, Карибском море и морях юго-восточной Азии, и называются "коровыми гуано" или атолловыми фосфатами. Все вместе эти месторождения объединяются одним термином "фосфатное гуано", что отражает присутствие фосфата как компонента остаточного гуано. Наконец, кальциевые фосфаты могут слагать залежи преимущественно массивных разновидностей пород осадочного и метасоматического генезиса (либо залежи замещения), смешанных в различной степени с мелкозернистым, менее связанным раздробленным фосфатом. По различиям в текстурах кальциевые фосфаты подразделяются на "сцементированные" и "несцементированные" разновидности [169]. Это уже не гуано. Крупные, промышленные разрабатываемые месторождения островов Науру, Ошен, Макатеа, Рождества и Кюрасао относятся к этом типу. Геологические описания и классификации островных фосфатов приведены в работах Элшнера [65, 66], Хатчинсона [103], Ньюгента [166], Оуэна [169, 170], Пауэра [175, 176], Роджерса [177], а также Уайта и Уорина [223].

Коровые или атолловые фосфаты известны на маленьких, низких атоллах либо блюдцеобразных островах. Они образуют относительно непрерывные покровы мощностью обычно менее 1 м. Напротив, более крупные метасоматические залежи встречаются на возвышенных островах. Они имеют много черт, общих с остаточными залежами и залежами замещения континентальных известняковых плато. Они образуют мощные покровы на неровной поверхности, выполняя полости растворения и карры в крутых ложбинах и останцах.

Как можно было ожидать для этого геоморфологического режима и как это отмечено Хатчинсоном [103], Уайтом и Уорином [223], текстурные и петрографические разновидности переходят друг в друга. По имеющейся в наличии литературе, основанной главным образом на валовых технологических пробах, почти не выявляются геохимические различия между ними (хотя эти породы классифицировались много раз и в них можно обнаружить существенные и тонкие различия, если их изучать детально). Поэтому мы рассмотрим составы трех групп: выщелоченных или остаточных гуано, коровых гуано

("коровых фосфатов", по Уайту и Уорину), которые вместе относятся к фосфатному гуано, и массивных метасоматических кальциевых фосфатов фосфатизированных известняков.

Фосфатные гуано. Анализы фосфатных гуано даны в табл. 17. В отличие от азотных гуано (ср. анализ I табл. 16) эти породы, относящиеся к одному классу, сильно обогащены фосфатом кальция и

Таблица 17

Фосфатное гуано

	I	II	III	IV
CaO	30,7	37,36	34,84	28,22
MgO	7,9	1,76	0,57	0,59
N_2O	0,5	5,54[3]	0,46	1,40
Na_2O	1,5		0,33	0,36
Fe_2O_3	0,2	0,50	0,09	2,39
P_2O_5	35,9	34,33	17,68	22,63
SO_3	1,6	–	27,02	0,23[6]
CO_3	1,6	0,46	–	2,81
N	0,7	1,04	0,65[4]	0,69
Органическое вещество	6,5[1]	12,72[2]	5,99[5]	4,99[7]
H_2O^+	–	–	12,12	5,12
H_2O^-	7,7	4,83		–
Cl	2,3	–	0,20	–
SiO_2	2,5	1,69	–	21,93
Нерастворимый остаток			0,27	–
Другие	–	0,81	–	6,10

[1]Включает NH_3 и H_2O^+.

[2]Включает H_2O^+ и, вероятно, соединения N.

[3]Даны как щелочные соли, возможно, включают Cl.

[4]NO_3 = 0,32, NH_3 = 0,04

[5]Предположительно включает соединения N и некоторое количество H_2O^+.

[6]Приравнено к S.

[7]Приравнено к C.

I. Выщелоченное, остаточное гуано, полуостров Мехильонес, Чили. Хатчинсон [103], по данным Крупля (1894).

II. Коровое гуано. Остров Раза, Калифорнийский залив. Хатчинсон [103], по данным Велькера (1876). Другие: Al_2O_3.

III. Коровое гуано, переслаивающееся с гипсом, остров Джарвис, Тихий океан. Хатчинсон [103], по данным Либига (1860).

IV. Чироптерит остаточный, пещера Драхенхоль, Микснитц, Австрия. Шедлер [184]. Другие: TiO_2 – 0,24; Al_2O_3 – 5,78; MnO – 0,08.

имеют чрезвычайно низкие содержания общего азота. После вычитания нормативных гипса и кальцита все анализы показывают слишком низкие содержания кальция для образования апатита или витлокита в качестве главных минералов, поэтому главными фазами должны быть брушит и монетит. Материал из месторождения полуострова Мехильонес и чироптерит из Драхенхоль представляют собой существенно остаточные и выщелоченные гуано. Месторождение полуострова Мельхионес подвержено значительному воздействию туманов и морской водяной пыли, что обусловило появление высокого содержания MgO и необычных минеральных ассоциаций. Минералы бобьерит $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и ньюбериит $MgH(PO_4) \cdot 3H_2O$, обнаруженные в гуано из Мехильонес [120, 103] в дополнение к галиту, гипсу и преобладающему брушиту, возникли, очевидно, в результате реакции морских солей с растворимым фосфатом гуано, находящегося в процессе старения. Единственные другие значительные проявления этих минералов известны в гуано и связанных с ним метасоматически измененных породах из базальтовых пещер. Мак-Айвор [136, 137] обнаружил бобьерит и ньюбериит вместе со струвитом $Mg(NH_4)(PO_4) \cdot 6H_2O$, диттмаритом $Mg_5(NH_4)H_4(PO_4)_5 \cdot 8H_2O$ и шертелитом $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в выщелоченном чироптерите из базальтовых пещер Скиптон в Виктории. Лакруа [122] установил развитие ньюбериита по оливину в Туннель-де-Корморанс на Реюньоне.

Чироптерит из Драхенхоля содержит гидроксилапатит и брушит. Шадлер [184] диагносцирует эти минералы как коллофан и брушит (см. его анализы). Мачацки [144] в родственных залежах обнаружил брушит, "коллофан" и в обломках породы – варисцит.

Коровое гуано острова Джарвис переслаивается с гипсом, возникшим, очевидно, в результате эпизодических затоплений морем низкой депрессии в центральной части острова. Вычитание из анализа гипса дает состав, подобный чистому монетиту или брушиту. Кора острова Раза (анализ II табл. 17) вначале была описана как непрерывный панцирь, состоящий из трехкальциевого фосфата (см. обзор Хатчинсона [103]), общие запасы которого составляют 20 тыс. т руды. Минералогия этого месторождения не изучена, но в месторождениях близ острова Педро-Маритр [103] отмечается преобладающий монетит, а, судя по данным анализа, это может быть смесь монетита с мартинитом.

Фосфатизированные известняки. Анализы коммерческих и поэтому представительных проб трех главных месторождений островных фосфоритов и одной пробы из месторождения Нуэва-Леон в

Мексике даны в табл. 18. Последняя, по-видимому, представляет собой материал заполнения пещеры, состоящий из красного землистого мартинита со следами полосчатого апатита и интерстициальной

Таблица 18

Фосфатизированные породы: массивные фосфаты кальция из гуанитизированной толщи (вес. %)

	1	2	3	4
	Нуэва-Леон, Мексика	Остров Кюрасао, Карибское море	Остров Рождества, Малайзия	Остров Ошен, Тихий океан
CaO	46,35	49,96	52,50	54,08
MgO	2,17	1,23	0,10	0,00
SrO	—	—	—	—
Na_2O	—	0,88	0,53	0,49
K_2O	0,05	0,09	0,05	Следы
P_2O_5	44,28	38,59	39,46	40,32
V_2O_5	0,02	0,01	—	—
CO_2	—	3,90	2,28	1,06
SO_3	0,73	0,61	0,00	0,00
SiO_2	2,80	0,39	0,60	0,40
Al_2O_3	—	0,40	0,80	—
Fe_2O_3[1]	0,11	0,61	—	0,20
F	0,02	0,70	1,32	2,97
Cl	—	0,16	0,02	0,01
H_2O^+	1,63	2,47[2]	2,05	1,88[3]
H_2O^-	0,10	—	—	—
Другие	1,99	0,024	—	—
		100,03	99,71	101,41
$-0 = (F, Cl)_2$	—	0,33	0,56	1,25
Сумма	100,25	99,70	99,15	100,16

[1]Общее Fe в виде Fe_2O_3.

[2]Включает органический углерод и азот.

[3]Потери при прокаливании минус CO_2.

1. Продажная фосфатная порода, мартинит, из кавернозных известняков. Кэди и др. [41, стр. 182]. Другие: ZnO.

2. Продажная фосфатная порода, мартинит с второстепенными апатитом и гипсом. Залегает на террасе, сложенной известняком и замещает известняк. Джейкоб и др. [104, стр. 23]. Другие: TiO_2 0,024; MnO < 0,003; Cr_2O_3 < 0,003.

3. Продажный фосфорит из островного покрова над доломитовыми известняками. Даллит. Джейкоб и др. [104, стр. 23].

4. Продажный фосфорит из островного покрова над доломитовыми известняками. Франколит. Джейкоб и др. [104, стр. 23].

аморфной массы, и поэтому, вероятно, эта залежь по своему происхождению относится к гуано летучих мышей [41]. Этот материал характеризуется низкими содержаниями органического вещества, K_2O, Al_2O_3 и Fe_2O_3 и, таким образом, является продуктом конечного метаморфизма материнского гуано, а также реакции замещения относительно чистых известняков. Хотя типичная доломитизация возвышенных островов произошла до накопления гуано [169], значительное количество MgO наблюдается только там, где присутствует заметное количество мартинита, как, например, на острове Кюрасао. На Нуэва-Леоне MgO и ZnO – существенные компоненты, стабилизирующие низкотемпературный витлокит.

Массивные островные фосфориты по составу относятся к далли-товым (анализ 3 табл. 18) и существенно франколитовым породам (анализ 4) [85, 77, 210], хотя они были описаны вначале как породы, состоящие из коллофана, науруита, орнитита и многочисленных других минералов. Содержания фтора в апатитах из месторождений Ангаур (2,96), Макатеа (3,42), Ошен (2,97) и Науру (2,48) повышенные [104], но в них нет избытка фтора (выше 3,8), столь характерного для отложения осадочного морского франколита [8]. По-видимому, нет оснований сомневаться в том, что фтор накопился существенно после отложения фосфатов, хотя вопрос о том, каким образом и когда он накопился в таком количестве, остается открытым [103]. Исследования гидроксилапатита из гуано летучих мышей показали аналогичное поглощение фтора и урана после отложения фосфатов, вероятно, в результате воздействия морских брызг и смыва волнами [8, 3]. Явное происхождение покровов массивных островных фосфатов в виде последовательных отложений на вновь приподнятых террасах [103] наводит на мысль о раннем замещении гидроксила морским фторидом, поступавшим из штормовых волн, после процесса отложения фосфатов.

Главная особенность крупных месторождений островных кальциевых фосфатов – их основной состав. Например, месторождения островов Ангаур, Науру, Ошен и Макатеа сложены существенно, если не полностью, апатитом. Однако в различных кальциевых фосфатах пещерного и островного происхождения можно обнаружить разновидности с признаками эволюции состава. В них минералогия и состав определяются инконгруентным растворением более кислых кальциевых фосфатов и их последовательной перекристаллизацией до апатита. При более интенсивном и продолжительном выщелачивании залежи по составу превращаются из брушит-монетитовых в витлокитовые и затем в апатитовые – ряд, сопровождаемый параллельным понижением содержания органических, азотных и аммониевых соединений. Возмож-

но, эта эволюция выражается в последовательности химических изменений (см. табл. 16 – 18) по схеме: неразложившиеся гуано – остаточные и коровые гуано – залежи типа Кюрасао – наконец, залежи массивных островных покровов.

Фосфатизированные силикатные породы – месторождения фосфатов железа и алюминия

Накопления гуано на силикатных породах образуют другую главную категорию метасоматических фосфатов, представленных фосфатами железа и алюминия. Большинство проявлений можно подразделить на следующие группы: а) изолированные вулканические острова или приподнятые атоллы с обнаженными вулканическими жерлами, такие, как Клиппертон [168], Малпело [134] и Редонда [121]; б) прибрежные районы, сложенные кристаллическими породами, такие, как залив Салданья в ЮАР [61], Шугар-Лоувз в Новой Зеландии [191], полуостров Мехильонес в Чили [103]; в) пещеры в базальтах острова Реюньон [123, 124] или в других магматических породах (Боми-Хилс в Либерии [19]); г) остаточные и речные почвы в пещерах, такие, как Драхенхоль [144] или Дженолан-Кейвс в Новом Южном Уэльсе [155]; д) остаточные почвы на вулканических островах, таких, как Кито-Дайто-Джима [226], или на известняковых островах с вулканическим пеплом, таких, как острова Беллона [223] и Рождества [209].

Месторождения фосфатов алюминия и железа весьма распространены, но обычно очень малы, и их экономическое значение и влияние на окружающую среду невелики. Исключения составляют: месторождения на острове Кито-Дайто-Джима, на котором около 10 млн. т смешанных Al–Fe-фосфатов образовалось в результате действия растворов гуано на краснозем, выветрелую пемзу и гиперстеновый андезит [18]; месторождения залива Салданья в ЮАР, где запасы оцениваются в несколько сотен тысяч тонн преимущественно алюминиевых фосфатов, замещающих обломки и валуны гранитов [61]; месторождения островов Гранд Коннетейбл, Рождества и Траухира [103].

Продукты реакции кислых или аммониевых гуано либо их растворов с магматическими породами чаще всего представлены простыми фосфатами алюминия или железа орторомбической изоморфной серии: варисцитом $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, баррандитом $(Al, Fe)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ и штренгитом $(FePO_4)_2 \cdot 2H_2O$ – либо параллельной серией моноклинных модификаций: метаварисцитом, метабаррандитом (клинобаррандитом) и меташтренгитом (фосфоридеритом) [133]. Более сложные минералы – таранакит (пальмерит, минервит; анализ 1 табл. 19)

$(KNH_4)_2Al_6(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 18H_2O$ и лейкофосфит $2(K, NH_4)Fe_2(PO_4)_2OH \cdot 5H_2O$ – встречаются реже, обычно в пещерах. По-видимому, для их формирования необходимы избыток щелочей и гумидная атмосфера [103] (табл. 19). Дюфренит $FeFe_4(PO_4)_3(OH)_5 \cdot 2H_2O$, рокбриджеит $FeFe_4(PO_4)_3(OH)_5$ и ньюбериит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ также редки. Кислые

Таблица 19

Представительные метасоматические Al–Fe -фосфаты

	1	2	3	4
	Таранакит	Лейкофосфит	Железистый варисцит[1]	Глиноземистый штренгит
Al_2O_3	22,89	0,88	28,75	4,11
Fe_2O_3	1,17	36,85	3,45	33,40
CaO	Следы	0,16	0,00	–
MgO	–	0,02	0,24	–
Na_2O	–	0,22	0,05	–
K_2O	8,04	7,86	0,05	–
$(NH_4)_2O$	0,90	1,99	–	–
P_2O_5	37,10	33,46	42,46	33,74
SiO_2	–	4,32	1,42	4,31
H_2O^+	29,16	11,67	1,57	14,90
H_2O^-	–	1,23	22,58	3,80
Другие	0,38	0,85	0,27	5,50
Сумма	99,64	99,51	100,84	99,76

[1]Анализ пересчитан с включением H_2O^-, так как варисцит теряет гидратированную воду при температуре 110 °С.

1. Пещерное месторождение, "пальмерит" из Монте-Альбурно, Италия. Палаш и др. [172], по данным Касория (1904).

2. Пещерное месторождение. Замещенный гематитовый гнейс, сопровождаемый штренгитом. Боми-Хилс, Либерия. Аксельрод и др. [19]. Другие: TiO_2 0,41; Fe 0,14; C 0,30.

3. Фосфатизированные гнейс и диабаз. Острова Коннетейбл. Джейкоб и др. [104]. Другие: TiO_2 0,12; SO_3 0,08; F 0,05; Cr_2O_3 0,013; V_2O_3 0,004.

4. Фосфатизированный авгитовый андезит. Остров Малпело. Макконнелл [134]. Другие: TiO_2 5,42; MnO 0,08. Минеральный состав: штренгит и меташтренгит 87,2%, ильменит и лейкоксен 6,9%, кварц и опал 4,3% [134].

аммониевые фосфаты магния ханнайт и шертелит растворяются инкогруэнтно и при выщелачивании превращаются в ньюбериит [75].

Вначале эти вторичные минералы были псевдоморфозами по полевым шпатам или другим фенокристам. Они ассоциированы друг с другом в результате кристаллизации свободного кремнезема в опал

или халцедон, и составы метасоматических фаз отражают особенности первичных минералов. Так, на Реюньоне Лакруа [124] отмечает развитие в базальте ньюбериита по оливину и баррандита по пироксену. На Клиппертоне санидин замещен коллоидным фосфатом алюминия и кварцем. С возрастанием интенсивности реакции вся главная масса замещается неравномерно с образованием смеси варисцита и кремнезема [168]. При замещении в больших масштабах обычно образуются совместно несколько минералов фосфатов алюминия и железа. На месторождении острова Малпело авгит-андезит замещается штренгитом, меташтренгитом и кварцем, а варисцит и метаварисцит вместе замещают полевошпатовые амигдалоиды [134]. На месторождении Боми-Хилс в Либерии лейкофосфит, штренгит и рокбриджеит замещают гематитовый гнейс [19]. На месторождении Лейк-Вилэмби в Австралии баррандит и лейкофосфит замещают серпентин [191]. Более основные породы предположительно замещаются богатыми железом членами изоморфной серии варисцит – штренгит, и, наоборот, варисцит более характерен для гранитных пород, хотя смешанный фосфат алюминия и железа – баррандит более обычен при замещении. Он встречается в гранитах залива Салданья, ЮАР, и на полуострове Мехильонес [103], в диабазах на острове Редонда [135] и даже замещает серпентинит [191] и лимбургит [209]. Там, где субстрат сильно дифференцирован, продукты замещения также зональны. Так, на острове Траухира в Бразилии образование почвы на штоке диабаза вызвало зональную сегрегацию железа и алюминия, чему соответствует зональность замещения, проявленная в развитии дюфренита в зоне пород, обогащенных железом, а варисцита – в породах, богатых алюминием [16].

ПАРАГЕНЕЗИС АЛЮМОФОСФАТОВ ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ

В отличие от простых Al–Fe-фосфатов диморфной серии варисцит – штренгит, развивающихся на свежих магматических породах, фосфатизация глинистого материала приводит к образованию крандаллит-вавеллитовой ассоциации минералов. На известняковых островах, содержащих глины, произошедшие из выветрелого вулканического пепла, крандаллит образует "фосфатную глину", которая накапливается в центральных депрессиях, как, например, на островах Беллона [224], Ниуэ [71] и Кука [230]. Это различие особенно показательно на острове Рождества, где имеются как свежие, так и латеритизированные магматические породы и крандаллит замещает каолини-

товые латериты, тогда как баррандит замещает свежие породы [209]. Парагенезис ассоциации крандаллит – вавеллит в гуанитизированных породах существенно аналогичен парагенезису, описанному для чисто метеорного, гипергенного изменения глинистых фосфоритов. Он представлен преимущественно последовательными замещениями апатита гидратированными кальциевыми и щелочными кальций-алюминиевыми фосфатами (крандаллитом и миллиситом), которые в свою очередь замещаются гидратированным фосфатом алюминия – вавеллитом [11]. Кроме того, в обоих случаях фазы замещения могут развиваться по двум направлениям: в результате фосфатизации глины или путем воздействия алюминийсодержащих растворов на апатит. Оба типа замещений наблюдались в породах формации Боун-Вэлли [11] и на островах Рождества [209] и Беллона [224].

Большинство фосфатов железа и алюминия неустойчиво и при продолжающемся выветривании подвергается последовательному изменению. Наблюдается несколько тенденций: изменение с возрастанием гидратации, изменение в сторону более высоких отношений (Al–Fe)/P и, в случае фосфатов железа, изменение с повышением степени окисления [78, 158]. Вопреки ранним неполным фазовым исследованиям, на основе которых пытались показать, что варисцит и штренгит являются устойчивыми и обычными минералами почвенного фосфата [53, 229], подавляющее большинство фактов свидетельствует о том, что устойчивые фазы представлены крандаллитом и миллиситом, если присутствуют щелочи, и вавеллитом и аугелитом, если нет щелочей.

В месторождениях с широким развитием алюмофосфатов (например, в Либерии, Флориде, Сенегале) варисцит не обнаружен, а крандаллит является доминирующей фазой. Последние исследования по растворимости согласуются с этими данными [20]. Широкое развитие первичного (!) гипергенного и метаморфического варисцита вместе с крандаллитом отмечается лишь только в сильно метаморфизованных залежах Сарысай [174]. Однако первичные взаимоотношения затушеваны интенсивной перекристаллизацией, и варисцит может служить примером ретроградного изменения.

В присутствии избытка щелочей вначале образуются миниюлит, таранакит или лейкофосфит (см. работы Коула и Джексона [53], а также Хейзмана и др. [94] по лабораторным исследованиям и Баннистера и Хатчинсона [22], Аксельрода и др. [19] и Мюррея и Дитриха [162] по полевым исследованиям). В условиях кислой среды при продолжающемся выщелачивании эти минералы замещаются простыми

фосфатами группы варисцита – штренгита. Эти фазы сопоставимы по величине отношений (Al–Fe)/P, а реакции обратимы и зависят от pH и содержания щелочей [53]. Если ионное произведение $AlPO_4$ велико, то таранакит растворяется инконгруэнтно с образованием аморфного фосфата алюминия [201]. В природе таранакит замещается баррандитом [126], а лейкофосфит, по-видимому, замещается фосфосидеритом и штренгитом [19]. Кроме того, баррандит замещается крандаллитом на острове Рождества [209], варисцит – крандаллитом на месторождении Файрфилд в штате Юта [128], а на месторождении Боми-Хилс некоторая часть штренгита, по-видимому, замещается крандаллитом [19]. Таким образом, парагенетическая последовательность вторичных фосфатов, показанная в табл. 20, по-видимому, обусловлена процессом длительного выветривания. Парагенетическая последовательность, очевидно, варьирует в зависимости от состава замещаемой

Таблица 20

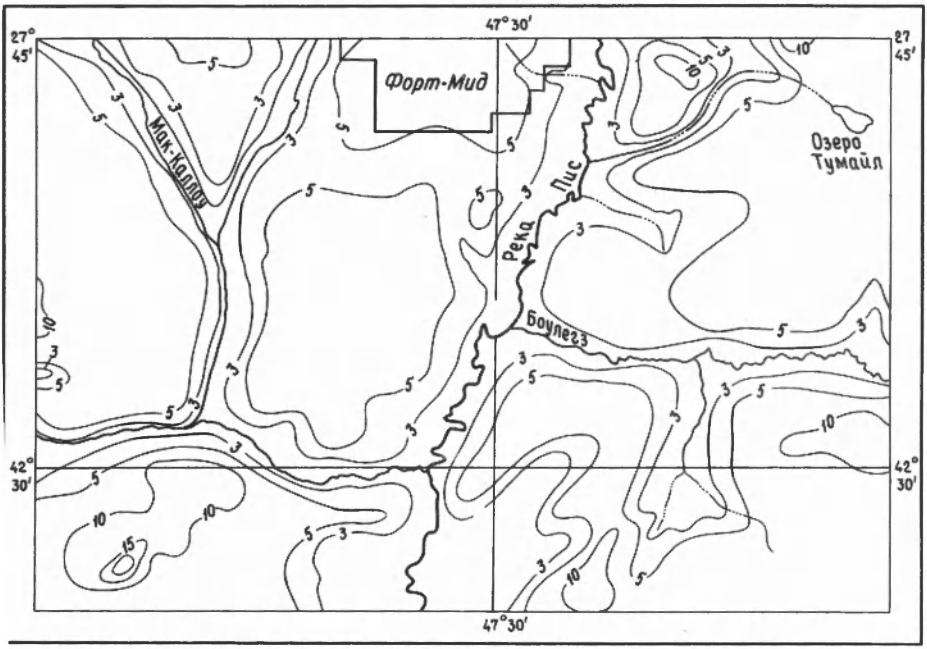
Парагенетическая последовательность процессов при выветривании алюмофосфатов

Исходный материал и агенты выветривания	Продукты изменения
Магматическая порода или глина + гуано	Лейкофосфит → штренгит → крандаллит Таранакит → баррандит → крандаллит
Магматическая порода + гуано	SiO_2, баррандит → крандаллит + миллисит → → вавеллит
Глина + гуано	SiO_2, крандаллит + миллисит → вавеллит → → аугелит
Глина + гуано	SiO_2, вавеллит
Апатит + грунтовая вода	Крандаллит + миллисит → вавеллит
Апатит + грунтовая вода	Вавеллит
Глина + грунтовая вода	SiO_2, крандаллит + миллисит → вавеллит → → аугелит
Глина + грунтовая вода	SiO_2, вавеллит

породы. Так, в породах, обедненных железом, может образовываться высокоглиноземистый таранакит, который замещается варисцитом, а не баррандитом. Там, где глины интенсивно выщелочены до фосфатизации, монтмориллонит может превращаться в каолинит [10], содержание натрия может быть низким и миллисит может не образовываться вместе с крандаллитом [11, 171]. Аугелит формируется, по-видимому, только при интенсивном или продолжительном выщелачивании, но встречается редко, хотя и показан в табл. 20 как возможная фаза.

НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ ЧЕРТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОЦЕССА ВЫВЕТРИВАНИЯ ФОСФАТОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.

Несколько последствий выветривания фосфатов, влияющих на окружающую среду, заслуживают дополнительного упоминания. К ним относятся: развитие новых систем минеральной зональности и распределения, связанного с дренированием; перераспределение многих элементов и повышение степени вторичной концентрации урана и радиоактивности посредством такой зональности; повышение сортности руд бедных месторождений до уровня промышленных.



Ф и г. 4. Карта изопахит месторождений алюмофосфатов в долине реки Пис к югу от Форт-Мида во Флориде. Из работы Каткарта [48].

Исследования регионального проявления зоны фосфата алюминия во Флориде [48] показывают, что изолинии мощностей и содержаний руд согласуются с топографией долин рек. Наиболее мощные разрезы и наиболее высокие содержания урана обычно встречаются под внешними склонами пойм. Изменения в мощности и сортности происходят по

направлению к верховьям в притоках и по направлению к главным потокам в месте слияния (фиг. 4). Взаимоотношения между латеритным изменением и уровнем грунтовых вод, а также долиной потока дают основание полагать, что выщелачивание обусловлено глубиной врезания потока, а понижение уровня грунтовых вод вызвано региональным поднятием в четвертичное время. Подобные выводы были сделаны при исследованиях процессов выветривания и остаточного обогащения фосфатов в бассейне Нэшвилл в Теннесси [197].

Одно из наиболее важных последствий процесса выветривания заключается в образовании новых систем площадного распределения главных элементов на небольшой глубине в подпочве и в пределах бассейнов дренирования – отсюда фундаментальное влияние этих последствий на условия обитания в данном регионе. В процессе латеритного накопления фосфатов значительные количества кальция, фосфора, фтора выносятся из почвенных зон и поступают в грунтовые воды (табл. 12 и 13). Кроме того, остающийся фосфор фиксируется в менее растворимом фосфате алюминия. Новые минеральные массы обусловливают также коренное перераспределение и фиксацию малых элементов. На больших площадях появляются высокие концентрации редких земель, бария, стронция, скандия в породах, обогащенных крандаллитом. Эти концентрации достаточно высоки для образования структурно родственных, самостоятельных минералов, таких, как флоренсит, горсейксит и гойяцит. Редкие земли могут также осаждаться в виде редкоземельного монацита и водного рабдофана. Скандий образует стерреттит $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ – аналог варисцита.

К особому последствию выветривания относится ярко выраженное базальное обогащение ураном, которое характеризует зональность латеритных алюмофосфатов (см. [11] и фиг. 3), так же как гипергенный метасоматический апатит в известняковых породах, как, например, в районе Чарлстон в Южной Каролине (табл. 10). При съемке по измененным латеритным останцам фосфатной формации Хауторн в центральной Флориде [161, 68] были обнаружены аномалии, радиоактивность которых в 11 раз выше нормального фона. Эти аномалии легко выявляются на относительных высотах в 150 м, несмотря на то что зона максимального уранового обогащения может быть покрыта наносами мощностью 1,5 – 3 м. Высокая вторичная пористость и развитие открытых структур латеритизированных алюмофосфатов и перекрывающих их покровов аллювиального песка благоприятны для выделения газа радона, который является главным источником радио-

активности. На фиг. 5 показаны взаимоотношения между такой аномальной радиоактивностью и проявлением урансодержащего фосфата алюминия. Радиоактивность сравнимой величины была отмечена над залежами метасоматического апатита и залежами речных галек в районах Чарлстон и острова Эдисто в Южной Каролине [152], а также в залежах речных галек в низовьях реки Пис во Флориде [150, 151].

Формирование обогащенных фосфатом залежей из низкосортных шельфовых осадков в ю. в. части США происходит в том случае, если:

1) субаэральное выветривание приводило к выщелачиванию лежащих ниже бедных фосфатами известняков Хауторн с образованием карстовых пещер, останцами известняков (карров) и остаточных полостей с нодулями менее растворимых фосфатов;

2) флювиальная переработка еще более концентрировала остаточные отложения выветривания с образованием залежей "river pebble";

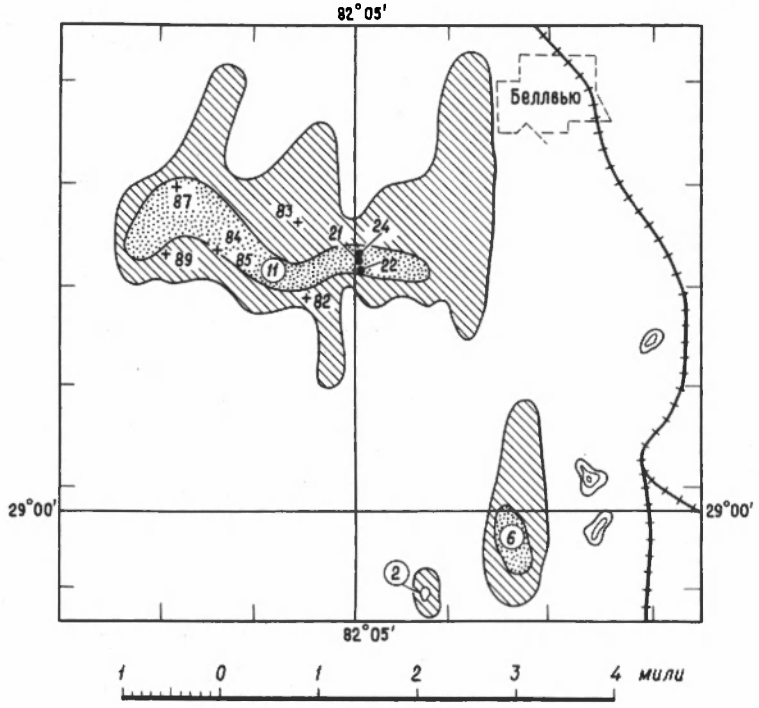
3) морская трансгрессия обусловливала переработку остаточных залежей в обширные пластовые залежи, известные как "land pebble".

4) просачивание выщелачивающих растворов через маломощный покров пород формации Хауторн вызвало фосфатизацию лежащих ниже известняков с формированием пород типа "hard rock" [6].

Эти процессы и продукты концентрации имеют фундаментальное экологическое значение даже там, где не образуются месторождения с промышленными концентрациями.

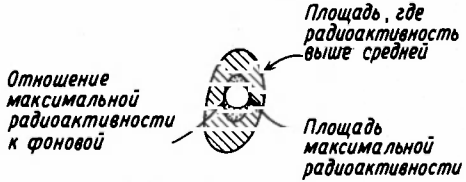
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abele G., Berger K., Salger M.*, "Die Uranvorkommen im Burgsandstein Mittelfrankens", Geol. Bavarica, **49**, 3 – 90, 1962.
2. *Alexiev E., Arnaudov B.*, "Rare Earths, Uranium, and Thorium in Certain Bulgarian Phosphorites", Tr. Vurkhu Geol. Bulg., **5**, 69 – 78, 1965.
3. *Altschuler Z.S.*, "Petrography of the Phosphorites", in Geology of Isla Mona, Puerto Rico, Kaye C.A., U.S. Geological Survey Prof. Paper 317-C, 157–162, 1959.
4. *Altschuler Z.S.*, Precipitation and Recycling of Phosphate in the Florida Land-Pebble Phosphate Deposits, U.S. Geological Survey Prof. Paper 525-B, B91 – B95, 1965.
5. *Altschuler Z.S., Boudreau C.E.*, A Mineralogical and Chemical Study of the Leached Zone If the Bone Valley Formation – A Progress Report, U.S. Geological Survey Trace Elements Inv., 102, 67, 1949.
6. *Altshuler Z.C., Cathcart J.B., Young E.J.*, Geology and Geochemistry of the Bone Valley Formation and Its Phosphate Deposits, West-Central Florida, Geological Society of America Guidebook (Field Trip No. 6), Ann. Meeting Miami Beach, Florida, 68, 1964.
7. *Altschuler Z.S., Cisney E.A., Barlow I.H.*, "X-Ray Evidence of the Nature of Carbonate-Apatite", (abstr.), Geol. Soc. Am. Bull., **63**, 1230 – 1231, 1952.



а

Условные обозначения



Радиоактивные аномалии, обнаруженные аэросъемкой

+ 82

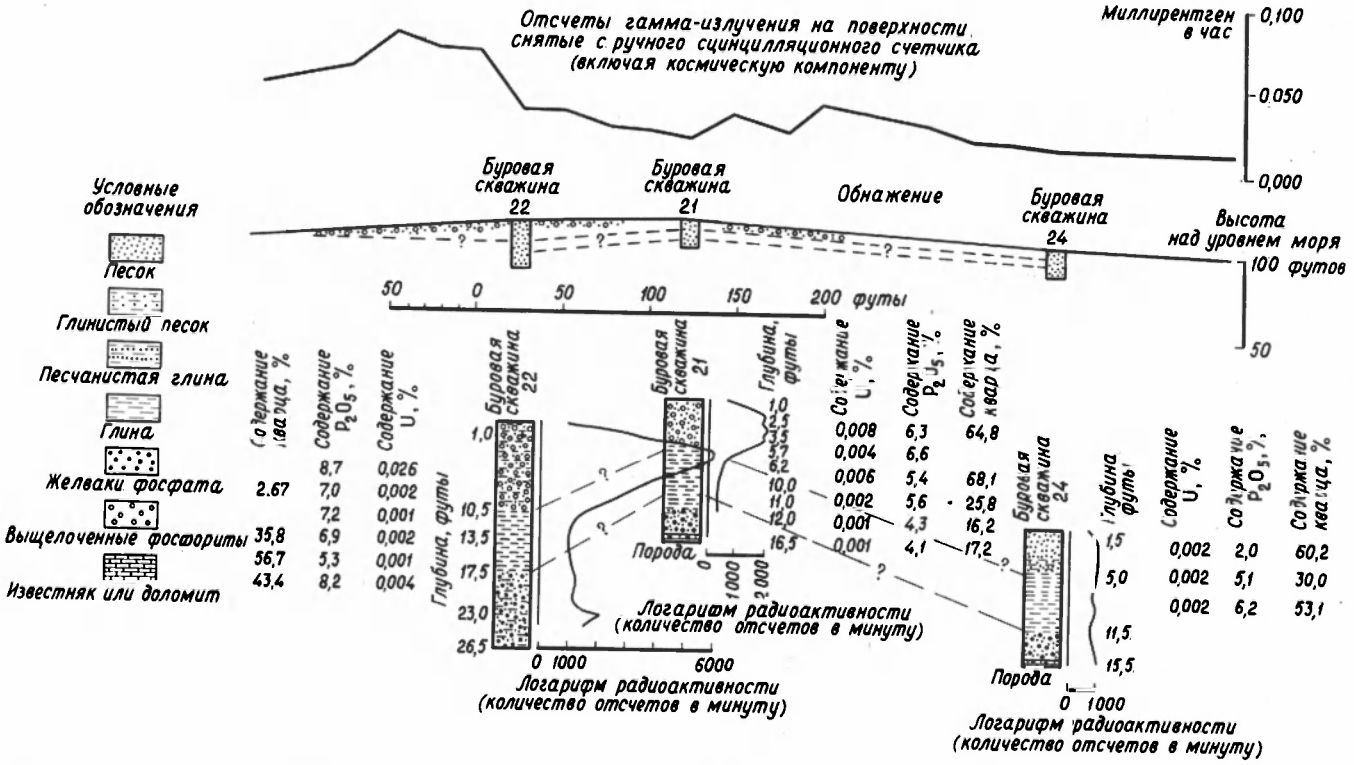
Местоположение и номер пробы выщелоченных фосфоритов из обнажения

0 — 24

Местоположение и номер скважин шнекового бурения

Содержание U и P_2O_5 в процентах в пробах выщелоченных фосфоритов из обнажения

Проба	U	P_2O_5
82	0,016	15,9
83	0,023	16,8
84	0,021	15,5
85	0,006	6,6
87	0,022	15,4
89	0,017	15,0



б

Ф и г. 5. Карта интенсивности радиации (а) и профили, на которых показаны литология, радиоактивность и содержания U, P_2O_5 и кварца в районе месторождений алюмофосфатов к югу от Окала во Флориде (*б*).
Заимствовано у Эспеншейда [68].

8. *Altschuler Z.S., Clarke R.S., Young E.J.*, Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite, U.S. Geological Survey Prof. Paper 314-D, 45–90, 1958.
9. *Altschuler Z.S., Cuttitta F., Berman S.*, Rare Earths in Phosphorites – Geochemistry and Economic Potential, U.S. Geological Survey Prof. Paper 575-B, B1–B9, 1967.
10. *Altschler Z.S., Dwornik E.J., Kramer H.*, "The Transformation of Montmorillonite to Kaolinite During Weathering", Science, **141**, 148–152, 1963.
11. *Altshuler Z.S., Jaffe E.R., Cuttitta F.*, The Aluminum Phosphate Zone of the Bone Valley Formation, Florida, and Its Uranium Deposits, U.S. Geological Survey Prof. Paper 300, 495–504, 1956.
12. *Altschuler Z.S., Young E.J.*, Residual Origin of the "Pleistocene" Marine Sand Mantle in Central Florida Uplands and Its Bearing on Terraces and Cenozoic Uplift, U.S. Geological Survey Prof. Paper 400-B, B202–B207, 1960.
13. *D'Ans J., Knutter R.*, "Zur Abgrenzung der Existenzgebiete der Dicalciumphosphate und der Apatites im System H_2O–Ca $(OH)_2$–H_3PO_4 bei 25°C", Angew. Chem., **65**, 578 – 581, 1953.
14. *Arambourg C., Orcel J.*, "Observations preliminaires sur a presence d'un vanadate d'urane dans les gisements de phosphate du Maroc", Acad. Sci. Paris C.R., **233** (25), 1635 – 1636, 1951.
15. *Архангельская В.В.*, "Сыннырский массив щелочных пород и его апатиты", ДАН СССР, **158**, № 3, 625 – 628, 1964.
16. *Arimori T., Yoshida N.*, "Mineralogical Study on the Brazilian Aluminum Phosphate Ore", Mem. Fac. Ind. Arts, Kyoto Tech. Univ. Sci. Tech., No. 12, 41–47, 1963.
17. *Arrhenius G., Bonatti E.*, "Neptunism and Volcanism in the Ocean", in Progress in Geochemistry, *Koczy F., Sears M.*, Eds., Pergamon Press, New York, 1–16, 1964.
18. *Aso Y.*, Phosphates, Maruzen Company, Tokyo, 1940, 209, U.S. Navy Translation No. 399, April 22, 1946 (cited in Hutchinson, 1953).
19. *Axelrod J.M., Carron M.K., Milton C., Thayer T.P.*, "Phosphate Mineralization at Bomi Hills and Bambuta, Liberia", Am. Mineral., **37**, 883 – 909, 1952.
20. *Bache B.W.*, "Aluminum and Iron Phosphate Studies Related to Soils, 1. Solution and Hydrolysis of Variscite and Strengite", J. Soil Sci., **14**, 113–123, 1963.
21. *Back W.*, "Preliminary Results of a Study of Calcium Carbonate Saturation of Ground Water in Central Florida", Int. Assoc. Sci. Hydrol. Publ., **8**, 43–51, 1963.
22. *Bannister F.A., Hutchinson G.E.*, "The Identity of Minervite and Palmerite with Taranakite", Mineral. Mag., **28**, 31 – 35, 1947.
23. *Bassett H.*, "The System CaO–P_2O_5–H_2O at 25°C", J. Chem. Soc., **111**, 620 – 642, 1917.
24. *Beevers C.A., McIntyre D.B.*, "The Atomic Structure of Fluorapatite and Its Relation to Tooth and Bone Material", Mineral. Mag., **27**, 194, 254–257, 1946.
25. *Bentor Y.K.*, "Relations entre la tectonique et les Depots de phosphates dans le Neguev israelien", Internationale Geological Congress, 19th, Algiers, 1952, C.R., Sect. 11, Part 11, 93 – 101, 1953.
26. *Bergendahl M.H.*, "Wavellite Spherulites in the Bone Valley Formation of Central Florida", Am. Mineral., 40, 497 – 504, 1955.

27. *Blanchard F.N., Denahan S.A.*, "Cacoxenite and Beraunite from Florida", Am. Mineral., **53**, 2096–2101, 1968.
28. *Bliskovskiy V.Z.*, "Phosphorite-Bearing Weathered Crust in the Bol'shie Dzhebarty (Eastern Sayan)", Lithol. Miner. Deposits, No. 4, 33–42, 1967.
29. *Блисковский В.З.*, Смирнов А.И., "О радиоактивности фосфоритов", Геохим., №6, 744–747, 1966.
30. *Блох А. М., Коченов А.В.*, "Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб", Геология месторождений редких элементов, ВИМС, вып. 24, 1–100, 1964.
31. *Борисенко Л. Ф.*, "О нахождении скандия в костных остатках рыб третичного возраста", Труды Ин-та минер. геохим. и крист. редких элементов, вып. 7, 1961.
32. *Борнеман-Старынкевич И.Д.*, Белов Н.В., "Изоморфные замещения в карбонат-апатите", ДАН СССР, 26, 804–806, 1940.
33. *Бородин Л.С., Казакова М.Е.*, "Беловит – новый минерал из щелочных пегматитов", ДАН СССР, 96, № 3, 613 – 617, 1954.
34. *Boujo A.*, "Nouvelles données sur la Crétacé et l'Eocène phosphaté du gisement des Gantour", Notes Serv. Géol. Maroc., **28**, 7–16, 1968.
35. *Bowie S.H.U., Atkin D.*, "An Unusually Radioactive Fossil Fish from Thurso, Scotland", Nature, **177**, 4506, 487–488, 1956.
36. *Brasseur H., Herman P., Hubaux A.*, "Apatites de l'est du Congo et du Ruanda", Ann. Soc. Géol. Belg., **85**, 61–85, 1961.
37. *Brown W.E., Lehr J., Smith J.P., Frazier A.W.*, "Crystallography of Octocalcium Phosphate", J.Am. Chem. Soc., **79**, 5318–5319, 1957.
38. *Bushinski G.I.*, "On Shallow Water Origin of Phosphorite Sediments", in Delta and Shallow Marine Deposits, *van Straaten, Ed.*, Elsevier, Amsterdam, 62 – 70, 1964.
39. *Бушинский Г.И.*, "Древние фосфориты Азии и их генезис", Труды Геол. Ин-та АН СССР, вып. 149, 1966.
40. *Bushinski G.I.*, "The Origin of Marine Phosphorites", Lithol. Miner. Resour., No. 3, 292 – 311, 1966.
41. *Cady J.G., Hill W.L., Miller E.V., Magness R.M.*, "Occurrence of Beta Tricalcium Phosphate in Northern Mexico", Am. Mineral., **37**, 180–183, 1952.
42. *Capdecomme L.*, "Etude mineralogique des gites dephosphates alumineux de la region de Thiès (Sénégal), International Geological Congress, 19th, Algiers, 1952, C.R., Sect. 11, Fasc. 11, 103–117, 1953.
43. *Capdecomme L., Kulbicki G.*, "Argiles des gites de phosphates alumineux de la région de Thiès, Senegal", Soc. Fr. Min. Crist. Bull., **77**, 500–518, 1954.
44. *Capdecomme L., Orliac M.*, "Sur les caractères chimiques et thermiques des phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal)," Coloq. Int. Phosphates Miner. Solides, Toulouse, **2**, 45–55, 1968.
45. *Capdecomme L., Pulou R.*, "Sur la radioactivite des phosphate de la region de Thiès (Sénégal), Acad. Sci. Paris C.R., **239**, 288–290, 1954.
46. *Carnot A.*, "Recherches sur la composition générale et le teneur en fluor des os modernes et des os fossils des differents âges", Annales des mines, Ser. 9, **3**, 155 – 195, 1893.

47. *Cathcart J.B.*, "Distribution and Occurrence of Uranium in the Calcium Phosphate Zone of the Land-Pebble Phosphate District of Florida", Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **6**, 513 – 519, Geneva, 1955; U.S. Geological Survey Prof. Paper 300, 489–494, 1956.
48. *Cathcart J.B.*, Economic Geology of the Fort Meade Quadrangle, Polk and Hardee Countries, Florida, U.S. Geological Survey Bulletin 1207, 97, 1966.
49. *Cathcart J.B.*, "Florida-Type Phosphate Deposits of the United States", Proceedings of the Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry of Asia, United Nations, New York, 178 – 186, 1968.
50. *Clark J.S.*, "Solubility Criteria for the Existence of Hydroxyapatite", Can. J. Chem., **33**, 1696 – 1700, 1955.
51. *Clarke R.S., Jr., Altschuler Z.S.*, "Determination of the Oxidation State of Uranium in Apatite and Phosphorite Deposits", Geochim. Cosmochim. Acta, **13** (2 and 3), 127 – 142, 1958.
52. *Coetzee G.L., Edwards C.B.*, "The Mrima Hill Carbonatite, Coast Province, Kenya", Geol. Soc. S. Africa, Trans., **62**, 373 – 397, 1959.
53. *Cole C.V., Jackson M.L.*, "Solubility Equilibrium Constant of Dihydroxyaluminum Dihydrogen Phosphate Relating to a Mechanism of Phosphate Fixation in Soils", Soil Sci. Proc., **15**, 84 – 89, 1950.
54. *Corsaro G., Lauderbach P., Schwantje H.*, "Formation and Behavior of Hydroxyapatite", J. Am. Water Works Assoc., **56**, 347 – 357, 1966.
55. *Davidson C.F., Atkin D.*, "On the Occurrence of Uranium in Phosphate Rock", International Geological Congress, 19th, Algiers, 1952, C.R., Sect. 11, Fasc. 11, 13 – 31, 1953.
56. *Davies K.A.*, "The Phosphate Deposits of the Eastern Province, Uganda", Econ. Geol., **42**, 137 – 146, 1947.
57. *Deans T.*, "The Economic Mineralogy of African Carbonatites", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 1966.
58. *Deans T.*, "Exploration for Phosphate Deposits Associated with Carbonatites and Pyroxenites", Proceedings of the Seminar on Sources of Raw Materials for the Fertilizer Industry of Asia, United Nations, New York, 109 – 118, 1968.
59. *Dietz V.R., Rootare H.M., Carpenter F.E.*, "The Surface Composition of Hydroxylapatite Derived from Solution Behavior of Aqueous Suspensions", J. Colloid Sci., **19**, 89 – 101, 1964.
60. *DeVilliers J.*, "Francolite from Richtersveld, South Africa", Am. J. Sci., **240**, 443 – 447, 1942.
61. *Du Toit A.L.*, The Phosphates of Suldanha Bay, South African Geological Survey Memoir 10, 34, 1917.
62. *Ehrlich A.M.*, "Rare-Earth Abundances in Manganese Nodules", Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 255, 1968.
63. *Eisenberger S., Lehrman A., Turner W.D.*, "The Basic Calcium Phosphates and Related Systems, Some Theoretical and Practical Aspects", Chem. Rev., **26**, 257 – 296, 1940.
64. *Elliot J.C.*, "Recent Progress in the Chemistry, Crystal Chemistry, and Structure of the Apatites", Calc. Tiss. Res., **3**, 293 – 307, 1969.

65. *Elschner C.*, Corallogen Phosphat-Inseln Austral-Oceaniens und ihre Produkte, Lubeck, Max Schmidt, 1913.
66. *Elschner C.*, "Beitrage zur Kenntnis der Koralleninseln des Stillen Ozeans", Z. Prakt. Geol., **31**, 69 – 73, 1923.
67. *Emigh G.D.*, "Petrology and Origin of Phosphates", in Anatomy of the Western Phosphate Field, *Hale L.A.*, Ed., Intermountain Association of Geologists, Salt Lake City, Utah, 103 – 114, 1967.
68. *Espenshade G.H.*, Geologic Features of Areas of Abnormal Radioactivity South of Ocala, Marion Co., Florida, U.S. Geological Survey Bulletin 1046-J, 205–219, 1958.
69. *Espenshade G.H., Spencer C.*, Geology of Phosphate Deposits of Northern Peninsular Florida, U.S. Geological Survey Bulletin 1118, 115, 1963.
70. *Farr T.D.*, "Phosphorus, Properties of the Element and Some of Its Compounds", Tennessee Valley Authority Chemical Engineering Report No. 8, TVA, Wilson Dam, Alabama, 99, 1950.
71. *Fieldes M., Bealing G., Claridge G.C., Wells N., Taylor N.H.*, "Mineralogy and Radioactivity of Niue Island Soils", N. Z. J. Sci., **3**, 658 – 675, 1960.
72. *Fischer D.J.*, "Pegmatite Phosphates and Their Problems", Am. Mineral., **43**, 181 – 207, 1958.
73. *Fleischer M.*, "Discussion of Nomenclature", Am. Mineral., **44**, 326, 1944.
74. *Fouretier G.*, "La Précipitation du phosphate tricalcique et l'hydroxyapatite", C.R., **205**, 413 – 415, 1937.
75. *Frazier A.W., Lehr J.R., Smith J.P.*, "The Magnesium Phosphates Hannayite, Schertelite, and Bobierite", Am. Mineral., **48**, 635 – 641, 1963.
76. *Frondel C.*, "Whitlockite: A New Calcium Phosphate $Ca_3(PO_4)_2$, Am. Mineral., **26**, 145 – 152, 1941.
77. *Frondel C.*, "Mineralogy of the Calcium Phosphates in Insular Phosphate Rock", Am. Mineral., **28**, 215 – 232, 1943.
78. *Frondel C.*, "The Dufrenite Problem", Am. Mineral., **34**, 513 – 540, 1949.
79. *Frondel C.*, "Geochemical Scavenging of Strontium", Science, **128**, 1623 – 1624, 1958.
80. *Frondel C., Ito J., Montgomery A.*, "Scandium Content of Some Aluminum Phosphates", Am. Mineral., **53**, 1223 – 1231, 1968.
81. *Fuchs L.H.*, "Occurrence of Whitlockite in Meteorites", Science, **137**, 425 – 426, 1962.
82. *Fuchs L.H., Olsen E., Henderson E.P.*, "On the Occurrence of Brianite and Panethite, Two New Phosphate Minerals from the Dayton Meteorite", Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 1711 – 1719, 1967.
83. *Garrels R.M.*, Mineral Equilibria, Harper and Row, New York, 254, 1960.
84. *Garson M.S.*, "Carbonatites in Malawi", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 33 – 71, 1966.
85. *Geiger T.*, "Carbonate Apatites", Schweiz. Min. Petrogr. Mitt., **30**, 161 – 181, 1950.
86. *Gittins J.*, "Summaries and Bibliographies of Carbonatite Complexes", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 417 – 570, 1966.
87. *Goldberg E.D., Parker R.H.*, "Phosphatized Wood from the Pacific Sea Floor", Geol. Soc. Am. Bull., **71**, 631 – 632, 1960.

88. *Goldman M.I.*, "Basal Glauconite and Phosphate Beds", Science, New Series, **56**, 171 – 173, 1922.
89. *Gruner J.W., McConnell D.*, "The Problem of the Carbonate Apatites. The Structure of Francolite", Z. Kristallogr., **97**, 208 – 215, 1937.
90. *Gulbrandsen R.A.*, Petrology of the Meade Peak Phosphatic Shale Member of the Phosphoria Formation at Coal Canyon, Wyoming, U.S. Geological Survey Bulletin 1111-C, C71–C146, 1960.
91. *Gulbrandsen R.A.*, "Chemical Composition of Phosphorites of the Phosphoria Formation", Geochim. Cosmochim. Acta, **30** (8), 769 – 778, 1966.
92. *Gulbrandsen R.A.*, "Physical and Chemical Factors in the Formation of Marine Apatite", Econ. Geol., **64**, 365 – 382, 1969.
93. *Hanshaw B.B., Back W., Rubin M.*, "Carbonate Equilibria and Radiocarbon Distribution Related to Groundwater Flow in the Florida Limestone Aquifer, U.S.A.", Int. Assoc. Sci. Hydrology Symposium of Dubrovnik, 601 – 614, 1965.
94. *Haseman J.F., Lehr J.R., Jr., Smith J.P.*, "Mineralogical Character of Some Iron and Aluminum Phosphates Containing Potassium and Ammonium", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **15**, 76 – 84, 1950.
95. *Hayek E., Newesley H.*, "Uber die Existenz von Tricalciumphosphat in Wassriger Lösings", Monatsh. Chem., **89**, 88 – 95, 1958.
96. *Hedgepeth J.*, Ed., Treatise of Marine Ecology and Paleoecology, **1**, Ecology, Geological Society of America Memoir 67, 1296, 1967.
97. *Heinrich E.W.*, The Geology of Carbonatites, Rand McNally, Chicago, Illinois, 607, 1971.
98. *Hendricks S.B.*, "The Crystal Structure of Alunite and the Jarosites", Am. Mineral., **22**, 773 – 780, 1937.
99. *Hendricks S., Jefferson M.E., Mosely V.M.*, "The Crystal Structure of Some Natural and Synthetic Apatite-Like Substances", Z. Kristallogr., **81**, 352 – 369, 1932.
100. *Hill M.N.*, Ed., The Seas, I, Ideas abd Observations, II, The Compostion of Sea Water, Wiley, New York, 1962, 1963.
101. *Гиммельфарб Б.М.*, "Основные геологические закономерности размещения фосфоритовых месторождений СССР", В кн. "Геология месторождений горнохимического сырья". Труды Гос. науч. иссл. ин-та Горнохим. сырья, вып. 5, Госхимиздат, 1959.
102. *Hsu P.H., Jackson M.L.*, "Inorganic Phosphate Transformation by Chemical Weathering in Soils as Influenced by pH", Soil Sci., **90**, 16 – 24, 1960.
103. *Hutchinson G.E.*, "Survey of Contemporary Knowledge of Biogeochemistry, 3, The Biogeochemistry of Vertebrate Excretion", Am. Mus. Nat. Hist. Bull., **96**, 554, 1950.
104. *Jacob K.D., Hill W.L., Marshall H.L., Reynolds D.S.*, The Composition and Distribution of Phosphate Rock with Special Reference to the United States, U.S., Department of Agriculture Technical Bulletin 364, 90, 1933.
105. *Jaffe E.B.*, Abstracts of the Literature on Synthesis of Apatites and Some Related Phosphates, U.S., Geological Survey Circular 135, 78, 1951.
106. *Johnson R.L.*, "The Shawa and Dorowa Carbonatite Complexes, Rhodesia", in Carbonatites, *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 205 – 224, 1966.

107. *Капустянский И.Д.*, "О редких элементах и фосфатизированных меловых формациях гор Кульджук–Тау (Кызыл–Кумы)", Научн. труды Ташк. Ун-та, геол. науки, вып. 249, кн. 21, 230–239, 1964.
108. *Kay M.I., Young R.A., Posner A.S.*, "Crystal Structure of Hydroxyapatite", Nature, **204**, 1050 – 1052, 1964.
109. *Kaye C.A.*, Geology of Isla Mona, Puerto Rico, U.S. Geological Survey Prof. Paper 317-C, 141–178, 1959.
110. *Казаков А.В.*, "Система $CaO–P_2O_5–H_2O$ в полях низких концентраций", Труды Научн.-иссл. ин-та удобрений и инсектофунгисидов, вып. 139, 1937.
111. *Казаков А.В.*, "Фосфоритные фации. Происхождение фосфоритов", Л.-М., ГОНТИ, 1939.
112. *Keppler U.*, "Zum Whitlockite-Problem", Neues Jahrb. Miner., Monatsh., 171 – 176, 1965.
113. *Keppler U.*, "Structural Investigation of Calcium Phospate and Isotypic Structures", Colloq. Int. Phosphates Miner. Solides, Zoulouse, 1, 128–131, 1968.
114. *Холодов В.Н.*, "О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах", Труды Ин-та минер. геох. и крист. редких элементов, вып. 17, 1963.
115. *Коченов А.В., Зиновьев В.В.*, "Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из Майкопских отложений", Геохимия №8, 714 – 726, 1960.
116. *Kolodny Y., Kaplan I.R.*, "Uranium Isotopes in the Sea-Floor Phosphorites", Geochim. Cosmochim. Acta, **34**, 3–24, 1940.
117. *Kramer J.R.*, "Sea Water – Saturation with Apatites and Carbonates", Science, **146**, 3644, 637 – 638, 1964.
118. *Krauskopf K.B.*, "Sedimentary Deposits of Rare Metals", Econ. Geol., 50th Ann. Vol., 411 – 463, 1955.
119. *Krauskopf K.B.*, Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill, New York, 721, 1967.
120. *Lacroix A.*, "Sur la bobierrite", C.R. Acad. Sci., Paris, **106**, 631 – 633, 1888.
121. *Lacroix A.*, "Sur un gisement de redondite á la Martinique", Bull. Soc. Fr. Mineral., **28**, 13 – 16, 1905.
122. *Lacroix A.*, "Sur la transformation des roches volcaniques en phosphate d'alumine sous l'influence de produits d'origine physiologique", C.R. Acad. Sci., Paris, **143**, 661 – 664, 1906.
123. *Lacroix A.*, "Sur l'existence d'une variété de minervite á la Réunion", Bull. Soc. Fr. Mineral., **33**, 34 – 39, 1910.
124. *Lacroix A.*, "Sur les minéraux du guano de la Réunion", Bull. Soc. Fr. Mineral., **35**, 114 – 119, 1912.
125. *Lacroix A.*, "Le gisement phosphate de l'ile Juan de Nova", Bull. Soc. Fr. Mineral., **41**, 100 – 103, 1918.
126. *Lacroix A.*, Le volcan actif de l'ile de la Réunion et ses produits, Gauthier-Villars, Paris, 297, 1936.
127. *LaMer V.K.*, "The Solubility Behavior of Hydroxyapatite", J. Phys. Chem., **66**, 973, 1962.
128. *Larsen E.S.*, 3rd., "The Mineralogy and Paragenesis of the Variscite Nodule from Near Fairfield, Utah", Am. Mineral., 27, 281–300, 350 – 372, 441 – 451, 1942.

129. *Lerman A.*, "Identification and Analysis of Phosphate Minerals", in Analytical Chemistry of Phosphorous Compounds, *Hajmann M.M.*, Ed., Wiley, New York, 1970.
130. *McCann H.G.*, *Bullock F.A.*, "Reactions of the Fluoride Ion with Powered Enamel and Dentine", J. Dent. Res., **34**, 59 – 67, 1955.
131. *McConnell D.*, "The Substitution of SiO_4 and SO_4 Groups in the Apatite Structure, Ellestadite End Member", Am. Mineral., **22**, 977 – 986, 1937.
132. *McConnell D.*, "A Structural Investigation of the Isomorphism of the Apatite Group", Am. Mineral., **23**, 1 – 19, 1938.
133. *McConnell D.*, "Clinobarrandite and the Isomorphous Series Variscite-Metavariscite", Am. Mineral., **25**, 719 – 725, 1940.
134. *McConnell D.*, "Phosphatization at Malpelo Island, Columbia", Geol. Soc. Am. Bull., **54**, 707 – 716, 1943.
135. *McConnell D.*, "The Petrography of Rock Phosphates", J. Geol., **58**, 16 – 23, 1950.
136. *MacIvor R.W.E.*, "On Minerals Occurring in Australian Bat Guano", Chem. News, **85**, 181 – 182, 1902.
137. *MacIvor R.W.E.*, "Further Note on Minerals Occurring in Australian Bat Guano", Chem. News, **85**, 217, 1902.
138. *McKelvey V.E.*, "Successful New Techniques in Prospecting for Phosphate Deposits", in Natural Resources, II of U.S. Papers for the United Nations Conference on Applications of Science and Technology for Less Developed Areas, 355, 1963.
139. *McKelvey V.E.*, *Carswell L.D.*, "Uranium in Phosphoria Formation", Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **6**, Geneva, 503 – 506, 1955; U.S. Geological Survey Prof. Paper, 300, 483 – 487, 1956.
140. *McKelvey V.E.*, *Cathcart J.B.*, *Altschuler Z.S.*, *Swanson R.*, *Buck K.L.*, "Domestic Phosphate Deposits", in Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition, Agronomy Monograph IV, Academic Press, New York, 347 – 376, 1953.
141. *McKelvey V.E.*, *Everhart D.L.*, *Garrels R.M.*, "Origin of Uranium Deposits", Econ. Geol. 50th Ann. Vol. 1905 – 1955, Part 1, 464 – 533, 1955.
142. *McKelvey V.E.*, *Williams J.S.*, *Sheldon R.P.*, *Cressman E.R.*, *Cheney T.M.*, *Swanson R.W.*, The Phosphoria, Park City, and Shedhorn Formations in the Western Phosphate Field, U.S. Geological Survey Prof. Paper 313-A, 47, 1959.
143. *McKie D.*, "Goyazite and Florencite from Two African Carbonatites", Mineral. Mag., **33**, 281 – 297, 1962.
144. *Machatschki F.*, "Beiträge zur Kenntnis der Ablagerungen", in Die Drachenhöhle bei Mixnitz, **7**, **8**, *Abel O.*, *Kyrle G.*, Eds., Vienna, Verlag, Österr. Staatsdruckerei, Spelaeol. Monogr., 225 – 245, 1931.
145. *Malde H.E.*, Geology of the Charleston Phosphate Area, South Carolina, U.S. Geological Survey Bulletin 1079, 105, 1959.
146. *Масленников Б.М.*, *Кавицкая Ф.А.*, "О фосфатном веществе фосфоритов", ДАН СССР, **109**, № 5, 990 – 993, 1956.
147. *Mehmel M.*, "Uber die Structur des Apatits", Z. Kristallogr., **75**, 323, 1930.
148. *Melcher G.C.*, "The Carbonatites of Jacupiranga, Sao Paulo Brazil", in Carbonatites, *Tuttle O.F.*, *Gittins J.*, Eds., Interscience, New York, 169 – 181, 1966.

149. *Merker L., Wondratschek H.*, "Uber Lücken in der Apatitstruktur", Fortschr. Mineral., **36**, 73 – 74, 1958.
150. *Meuschke J.L.*, Airborne Radioactivity Survey of the Ft. Meyers Areas, Charlotte and Lee Counties, Florida, U.S. Geological Survey Geophys. Inv. Map Gp 122, 1955.
151. *Meuschke J.L.*, Airborne Radioactivity Survey of the Gardner Area, De Soto, Hardee, Manatee, and Lee Counties, U.S. Geological Survey Geophys. Inv. Map GP 122, 1955.
152. *Meuschke J.L.*, Airborne Radioactivity Survey of the Edisto Island Area, Berkeley, Charleston, Colleton, and Dorchester, S.C.
165. *Newesley H.*, "Die Realstruktur der Oktocalcium-phosphat", Monatsch. Chem., **95**, 94 – 101, 1963.
166. *Nugent L.E.*, "Elevated Phosphate Islands of Micronesia", Geol. Soc. Am. Bull., **59**, 977 – 994, 1948.
167. *Oakley K.P.*, "The Composition of the Piltdown Hominoid Remains", Br. Mus. Nat. Hist. Bull., Geol. **2**(6), 254 – 265, 1955.
168. *Obermuller A.G.*, "Contribution a l'étude geologique et minerale de l'ile Clipperton", in Recherche Geologique et Minerale en Polynesie Francaise, Paris, Insp. Gen. Min. Geol., 1959.
[illegible] G., "Reactions du fluorure de sodium dissous sur le phosphate tricalcique hydraté et l'hydroxyapatite précipitee", C.R. Acad. Sci., **242**, 1182 – 1184, 1956.
157. *Mooney R.W., Aia M.A.*, "Alkaline Earth Phosphates", Chem. Rev., 433 – 462, 1961.
158. *Moore P.B.*, "Crystal Chemistry of the Basic Iron Phosphates", Am. Mineral., **55**, 135 – 169, 1970.
159. *Moreno E.C., Brown W.E., Osborn G.*, "Solubility of Dicalcium Phosphate Dihydrate in Aqueous Systems", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **24**, 94 – 98, 1960.
160. *Moreno E.C., Brown W.E., Osborn G.*, "Stability of Dicalcium Phosphate Dihydrate in Aqueous Solutions and Solubility of Octocalcium Phosphate" Soil Sci. Soc. Am. Proc., **24**, 99 – 102, 1960.
161. *Moxham R.M.*, Airborne Radioactivity Surveys for Phosphate in Florida, U.S. Geological Survey Circular 230, 4, 1954.
162. *Murray J.W., Dietrich R.V.*, "Brushite and Taranakite from Pig Hole Cave, Giles, Co. Virginia", Am. Mineral., **41**, 616 – 626, 1956.
163. *Naray-Szabo S.*, "The Structure of Apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$, Z. Kristallogr., **75**, 387, 1930.
164. *Neuman W.F., Neuman M.W.*, The Chemical Dynamics of Bone Mineral, University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 209, 1958.
165. *Newesley H.*, "Die Realstruktur der Oktocalcium-phosphat", Monatsch. Chem., **95**, 94 – 101, 1963.
166. *Nugent L.E.*, "Elevated Phosphate Islands of Micronesia", Geol. Soc. Am. Bull., **59**, 977 – 994, 1948.
167. *Oakley K.P.*, "The Composition of the Piltdown Hominoid Remains", Br. Mus. Nat. Hist. Bull., Geol. **2**(6), 254 – 265, 1955.
168. *Obermuller A.G.*, "Contribution a l'étude geologique et minerale de l'ile Clipperton", in Recherche Geologique et Minerale en Polynesie Francaise, Paris, Insp. Gen. Min. Geol., 1959.

169. *Owen L.*, "Notes on the Phosphate Deposits of Ocean Island, with Remarkds on the Phosphates of the Equatorial Belt of the Pacific Ocean", Q.J. Geol. Soc. London, **79**, 1 – 15, 1923.
170. *Owen L.*, "The Phosphate Deposits on Ocean Island", Econ. Geol., **22**, 632 – 634, 1927.
171. *Owens J.P., Altschler Z.S., Berman R.*, "Millisite in Phorporite from Homeland, Florida", Am. Mineral., **45**, 547 – 561, 1959.
172. *Palache C., Berman H., Frondel C.*, Dana's System of Mineralogy, 7th ed., **2**, Wiley, New York, 1224, 1951.
186. *Семенов Е.И.*, "Карбонатиты – a Review", Geol. Soc. Am. Bull., **67**, Тр. Ин-та минер. геохим. и кристаллохим. редких элем., 30 – 35, 1967.
187. *Semenov E.I., Kholodov V.N., Barinskii R.L.*, "Rare Earths in Phosphorites", Geochem., **5**, 501 – 507, 1962.
188. *Sheldon R.P.*, Geochemistry of Uranium in Phosphorites and Black Shales of the Phosphoria Formation, U.S. Geological Survey Bulletin 1084-D, D-83-D115, 1959.
189. *Sheldon R.P.*, Physical Stratigraphy and mineral Resources of Permian **20**, 266, 1925. Wyoming, U.S. Geological Survey Prof. Pater 313-B, B49–
177. *Rodgers J.*, "Phosphate Deposits of Former Japanese Islands", Econ. Geol., **43**, 400 – 407, 1948.
178. *Rootare H.M., Deitz V.R., Carpenter F.G.*, "Solubility Product Phenomena of Hydroxyapatite-Water Systems", J. Colloid Sci., **17**, 179, 1962.
179. *Rose H.J., Blade L.V., Ross M.*, "Earthy Monazite at Magnet Cove, Ark.", Am. Mineral., **43**, 995 – 997, 1958.
180. *Rowles S.L.*, "The Precipitation of Whitlockite from Aqueous Solution", Colloq. Int. Phosphates Miner. Solides, Toulouse, **1**, 151 – 155, 1967.
181. *Russ W.*, The Phosphate Deposits of Abeokuta Province, Nigeria Geological Survey Bulletin 7, 9 – 38, 1924.
182. *Salvan H.*, "Les phosphates de chaux sédimentaires du Maroc, leurs caractéristiques et leurs problémes (essai de synthése)", Notes Maroc., No. 14, 7 – 20, 1960.
183. *Sandell E., Hey M., McConnell D.*, "The Composition of Francolite", Mineral. Mag., **25**, 395 – 401, 1939.
184. *Sehadler J.*, "Die Ablagerungen", in Die Drachenhöhle bei Mixnitz, **7, 8**, *Abel O., Kyrle G.*, Vienna, Verlag, Osterr. Staatsdruchrei, Spelaeol. Monogr., 169 – 223, 1931.
185. *Schleede A., Schmidt W., Kindt H.*, "Zur Kenntnis der Calciumphosphate und Apatite", Z. Elektrochem., **38**, 8a, 1932.
186. *Семенов Е.И.*, "Минералогия ниобия и тантала коры выветривания", Тр. Ин-та минер. геохим. и кристаллохим. редких элем., 30 – 35, 1967.
187. *Semenov E.I., Kholodov V.N., Barinskii R.L.*, "Rare Earths in Phosphorites", Geochem., **5**, 501 – 507, 1962.
188. *Sheldon R.P.*, Geochemistry of Uranium in Phosphorites and Black Shales of the Phosphoria Formation, U.S. Geological Survey Bulletin 1084-D, D-83-D115, 1959.
189. *Sheldon R.P.*, Physical Stratigraphy and mineral Resources of Permian Rocks in Western Wyoming, U.S. Geological Survey Prof. Pater 313-B, B49–B271, 1963.

190. *Sheldon R.P.*, Paleolatitudinal and Paleogeographic Distribution of Phosphorite, U.S. Geological Survey Prof. Paper 501–C, 106 – 113, 1964.
191. *Simpson E.S.*, "Contributions to the Mineralogy of Western Australia", J. Roy. Soc. West. Aust. Sect., **7**, 18, 61 – 74, 1932.
192. *Slansky M.*, Contribution a l'étude géologique du bassin sedimentauire côtier du Dahomey et du Togo, Mém. No. 11, Bur. Rech. Géol. Miner., 270, 1962.
193. *Slansly M.*, "Généralités sur la sédimentation phosphatée et la recherche du phosphate", Bur. Rech. Géol. Miner. Bull., No. 1, 43 – 61, 1964.
194. *Slansky M., Lallemand A., Millot G.*, "La sedimentation et l'altération lateritique des formations phosphatées du gisement de Taiba (Republique du Sénégal)", Bull. Serv. Carte Geol. Alsace et Lorraine, 4, No 14, 1964.
195. *Смирнов А.И., Ивницкая Р.Б., Залавина Т.П.*, "Экспериментальные данные о возможности химического осаждения фосфатов из морской воды", в кн. "Геология месторождений фосфоритов", М., Госгортехиздат, 1962.
196. *Smith J.P., Lehr J.R.*, "An X-Ray Investigation of Carbonate Apatites", J. Agric. Food Chem., **14** (4), 342 – 349, 1966.
197. *Smith R.W., Whitlatch G.I*, The Phosphate Resources of Tennessee, Tennessee Division of Geology Bulletin 48, 1940.
198. *Spencer M.J., Uhler K.*, The Structure, Composition, and Growths of Bone, a Bibliography, Armed Forces Medical Library, Washington, D.C., 190, 1955.
199. *Sverdrup H.W., Johnson M.W., Fleming R.H.*, The Oceans, Their Physics, Chemistry, and General Biology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1087, 1942.
200. *Swaine D.J.*, The Trace Element Content of Fertilizers, Commonwealth Bureau of Soils, Technical Communication, No. 52, Herpenden, England, 306, 1962.
201. *Taylor A.W., Gurney E.L.*, "Solubilities of Potassium and Ammonium Taranakites", J. Phys. Chem., **65**, 1613 – 1616, 1961.
202. *Thompson M.E.*, Distribution of Uranium in Rich Phosphate Beds of the Phosphoria Formation, U.S. Geological Survey Bulletin 988-D, D45-D67, 1953.
203. *Thompson M.E.*, Further Studies of the Distribution of Uranium in Rich Phosphate Beds of the Phosphoria Formation, U.S. Geological Survey Bulletin 1009-D, D107-D123, 1954.
204. *Tooms J.S., Summerhayes C.R., Cronan D.S.*, "Geochemistry of Marine Phosphate and Manganese Deposits", Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev., **7**, 49 – 100, 1969.
205. *Tovberg-Jensen A., Hansen K.G.*, "Tetracalcium Hydrogen Triphosphate Trihydrate, a Constituent of Dental Calculus", Experientia, XIII, 8, 311, 1957.
206. *Trautz O.R., Fessendon E., Newton M.G.*, "Magnesian Whitlockite", J. Dent. Res., **33**, 687, 1954.
207. *Trautz O.R., Fessenden E.*, "Formation and Stability of Whitlockite and Octocalcium Phosphate", J. Dent. Res., **37**, 78, 1958.
208. *Trommel G., Eitel W.*, "Synthesis of Silicate Apatites of the Britholite-Abukumalite Group", Z. Kristallogr., **109**, 271 – 279, 1957.
209. *Trueman N.A.*, "The Phosphate, Volcanic, and Carbonate Rocks of Christmas Island, Indian Ocean", J. Geol. Soc. Aust., **12**, 2, 261 – 284, 1965.

210. *Trueman N.A.*, "Substitutions for Phosphate Ion in Apatites", Nature, 210, 937 – 938, 1966.
211. *Tuttle O.F., Gittins J.*, Eds., Carbonatites, Interscience, New York, 610, 1966.
212. United Nations, Proceedings of the Seminar on the Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asia and the Fast, United Nations Mineral Resources Development Series, No. 32, 392, 1968.
213. *Van der Veen A.H.*, "A Study of Pyrochlore", Verh. Ned. Geol. Ges., 22, 1 – 188, 1963.
214. *Van Schmuss W.R., Ribbe P.H.*, "Composition of Phosphate Minerals in Ordinary Chondrites", Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 637 – 640, 1969.
215. *Van Tassel R.*, "Strengite, phosphosidérite, cacoxénite et apatite fibro-radiée de Richelle", Bull. Soc. Belge Géol., 68, 360 – 368, 1959.
216. *Van Wazer J.R.*, Phosphorous and Its Compounds, I, Interscience Publishers, New York, 1958.
217. *Van Wazer J.R.*, Phosphorous and Its Compounds, II, Interscience Publishers, New York, 1961.
218. *Vasileva Z.V.*, "Sulphur-Bearing Apatites", Geochem., 464 – 471, 1958.
219. *Vernon R.O.*, Geology of Citrus and Levy Counties, Florida, Florida Geological Survey Bulletin 33, 256, 1951.
220. *Вподавец В.И.*, "О двух апатитах месторождения Кукисвумчорр в Хибинской тундре", Труды Арктич. ин-та, Ленинград, XII, 71 – 100, 1933.
221. *Weiner S.J., Oakley K.P., Le Cross Clark W.E.*, "The Solution of the Piltdown Problem", Br. Mus. (Nat. Hist.) Bull., Geol., 2(3), 141 – 146, 1953.
222. *Whippo R.E., Murowchick B.L.*, "The Crystal Chemistry of Some Apatites", Trans. Soc. Mineral. Eng., 257 – 263, 1967.
223. *White W.C., Warin O.N.*, A Survey of Phosphate Deposits in the Southwest Pacific and Australian Waters, Bureau of Mineral Resources of Australia, Bulletin 69, 1964.
224. *White W.C., Warin O.N.*, "Bellona Island Phosphate Deposits", Report No. 35 in Br. Solomon Isl. Geol. Res., 2, 1959 – 1962; 72 – 88, 1965.
225. *Wurzberger U.S.*, "A Survey of Phosphate Deposits in Israel", Proceedings of the Seminar on Sources of Mineral Raw Materials for the Fertilizer Industry in Asta, United Nations, New York, 152 – 164, 1968.
226. *Yamanari H.*, Aluminium Phosphate Deposits in Kita-Daito-Jima, Tohoku Imp., Univ. Res. Contrib., Inst. Palaeont., 15, 1935.
227. *Занин Ю.Н.*, "О классификации месторождений фосфатов, связанных с выветриванием", ДАН СССР, 176, № 3, 1967.
228. *Занин Ю.Н.*, "Геология фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов", Труды Ин-та геол. и геоф. Сиб. отд. АН СССР, вып. 85, 1969.
229. *Kittrick J.A., Jackson M.L.*, "Application of Solubility Product Principles tothe Variscite-Kaolinite System", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 19, 455 – 457, 1955.
230. *Norrish K.*, "Some Phosphate Minerals of Soils", Proc. 2nd Austral. Conf. Soil Sci., 1, 17, 1 – 15, 1957.
231. *Маупенов А.М., Бельский Г.Г.*, "О формах связи и условиях концентрации некоторых микроэлементов в фосфатах из черных сланцев", Изв. АН Каз. ССР, сер. геол. № 6, 42 – 50, 1970.

4

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФАТОВ

Г.Д. Эмих

Директор по разработке месторождений
"Монсанто индастриал кемикалс компани", Сент-Луис, Миссури

То, что составляет понятие "промышленное месторождение фосфатов", трудно охватить в такой краткой статье, так как экономика месторождения зависит от многих факторов. Среди наиболее важных можно отметить такие, как политические соображения, сортность руды, географическое положение. Ниже в этой статье дано краткое описание некоторых современных операций по добыче фосфатов, чтобы помочь читателю лучше понять, что собой представляет понятие "промышленное месторождение фосфатов".

Запасы фосфатных пород приводятся для того, чтобы лучше ориентировать читателя. Однако я говорю о запасах неохотно: некоторые оценки запасов достоверны, другие – нет. Недостоверные оценки возникают из-за отсутствия соответствующих данных разведки и соответствующей квалификации у тех, кто делает подсчеты. Другая проблема, касающаяся оценки опубликованных цифр по запасам, состоит в том, что эти цифры обычно даются безотносительно к фактору чрезвычайной важности – экономике.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Цель определений состоит в том, чтобы дать возможность лучше понять эту статью и другую литературу по данному вопросу.

1. *Фосфатная порода.* Этот термин обычно применяется для обозначения добываемого или добываемого и обогащаемого кальциевого фосфата (фосфорита или апатита), который представляет собой сырье для последующей стадии переработки. Большинство фосфатных пород, разрабатываемых и используемых непосредственно, или разрабатываемых и обогащаемых в концентраты, сложено мелкозернистым материалом. Выражение "фосфатная порода" не имеет отношения к содержанию фосфата. Так, фосфатная порода в Айдахо, используемая для производства фосфора, содержит около 24% P_2O_5, тогда как некоторые фосфатные породы Марокко содержат 36,6% P_2O_5.

2. *Фосфорит.* Отложение фосфата, непосредственно или косвенно осадочного происхождения, имеющее промышленное значение.

3. *Сортность фосфатной породы.* Содержание фосфата кальция в фосфатной породе выражается в различных частях мира одним из следующих символов:

BPL (костная фосфатная известь),
TPL (трифосфат кальция),
P_2O_5 (пятиокись фосфора),
P (фосфор — применяется редко).

Соотношение этих величин следующее: 80% BPL = 80% TPL = = 36% P_2O_5 = 16% P.

4. *Единицы веса.*

тонна, или м.т. = метрическая тонна (2205 фунтов),
тонна, или д.т. (за пределами США) = длинная тонна (2240 фунтов),
тонна (в США) = короткая тонна (2000 фунтов),
к. тонна или к.т. = короткая тонна (2000 фунтов).

5. *Руда.* Применяется для обозначения встречающегося в природе фосфатного материала, содержание которого поднимается до уровня, отвечающего фосфатной породе.

6. *Жидкая, или зеленая, кислота.* Фосфорная кислота, образующаяся при обработке фосфатной породы серной кислотой.

Ссылки на вес и сорт в данной статье выражены в тех единицах, которые наиболее употребительны и для любого другого района,

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТНЫХ ПОРОД

Имеются два основных направления применения фосфатных пород — в качестве удобрений и в качестве сырья для химической промышленности. Около 22% фосфатных пород, используемых в США, идет на производство промышленных химических веществ, остальное — на удобрения. В других странах по сравнению с США большая часть фосфатных пород используется на удобрения.

В процессе приготовления удобрения почти вся фосфатная порода вначале обрабатывается серной кислотой для получения фосфорной кислоты. Для получения жидкой кислоты можно использовать любую фосфатную породу, однако разные породы имеют различные экономические преимущества и недостатки. При прочих равных условиях фосфориты предпочтительнее, чем апатитовая порода, так как пелеты фосфорита более пористы и подкисление происходит быстрее. Некоторые примеси в породе нежелательны, и по ним определяют, может ли она поступать в продажу. Например, железо, алюминий и магний могут создавать нежелательные загрязняющие условия при

производстве жидкой кислоты, поэтому для этих трех металлов установлены ограничения их содержания. Кальцит и доломит в породе нежелательны, потому что они поглощают серную кислоту и поэтому относятся к факторам, которые ограничивают понятие "промышленное месторождение фосфата".

Содержание углеводорода в некоторых фосфоритовых породах вызывает нежелательное вспенивание при производстве жидкой кислоты, и в стоимость такой породы должны входить затраты на удаление углеводорода путем нагревания.

Промышленные фосфаты включают такие фосфатсодержание соединения, как моющие средства, зубные пасты, фармацевтические препараты и соединения, применяемые при обработке пищи. Для приготовления этих веществ требуется высокочистая фосфорная кислота. Применение жидкой кислоты осложняется присутствием в ней очень многих рассеянных примесей, таких, как железо, мышьяк, сульфат, магний, марганец, кальций, алюминий, ванадий, хром. Некоторые промышленные химические вещества с более низкими ограничениями по примесям производятся путем очищения жидкой кислоты, однако подавляющее большинство этих веществ производится на основе высокочистой кислоты, получаемой из элементарного фосфора. Такой фосфор получают путем обработки смеси приготовленной породы, кокса и кремнезема в больших электрических печах.

Так же, как и при производстве жидкой кислоты, некоторые примеси нежелательны в породе, из которой получают фосфор. Например, очистка от примесей карбоната кальция требует больших дополнительных затрат электроэнергии, а примеси железа нежелательны, потому что в получаемом продукте присутствует бесполезный сплав феррофосфора.

Таким образом, при производстве фосфора параметры, определяющие понятие "промышленное месторождение фосфата" включают такие факторы, как наличие большого количества дешевой электроэнергии, дешевого кремнезема в виде гравия, либо раздробленного кварцита, относительно недорогого кокса, дешевой фосфатной породы и дешевой транспортировки производимого фосфора.

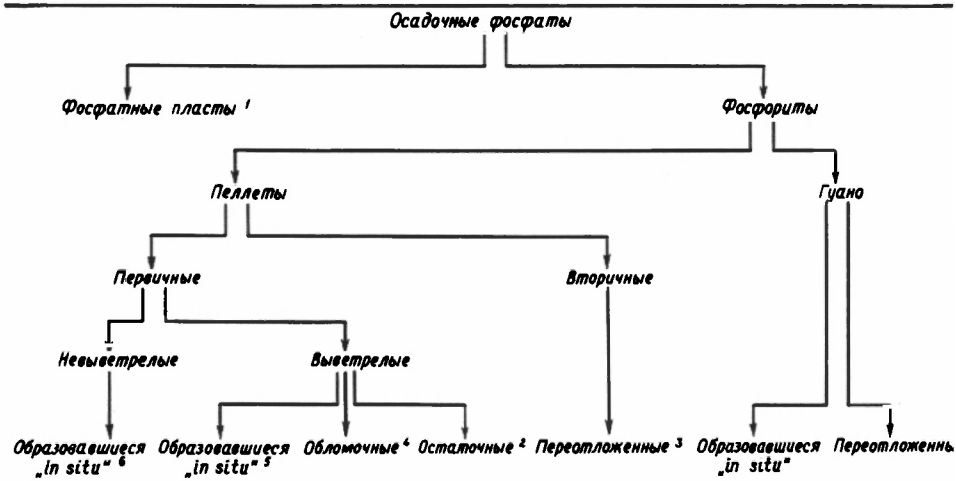
ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФАТОВ

Имеются два типа месторождений фосфатов – осадочные и магматические. Около 85% мировой добычи фосфатной породы в 1969 г. приходилось на месторождения осадочного типа и 15% – на месторождения магматического типа. Фосфорсодержащий минерал, по существу, один и тот же, независимо от его принадлежности к породам осадочного, либо магматического происхождения. Это фосфат кальция.

содержащий фтор. Фосфатный минерал осадочных месторождений я называю франколитом. В магматических месторождениях это апатит. Отношение F : P_2O_5 равно приблизительно 1:10. Другими словами, порода, состоящая на 30% из P_2O_5 содержит около 3% F. Содержание фтора в гуано ниже, чем в залежах вторичного гуано.

Осадочные типы месторождений фосфатов

Экономически важные месторождения мира имеют осадочное происхождение. Предложенная мной классификация этих месторождений приведена ниже [3]. Месторождения фосфоритов можно подразделить на типы гуано и пеллетовый, однако запасы месторождений гуано незначительны по сравнению с запасами месторождений пеллето-



[1] Морские осадки, в которых фосфат, как полагают, всегда присутствует в виде пелпет. Примеры: формация Хауторн, Флорида; известняки Бигби, Теннесси.

[2] Фосфатизированные породы. Примеры: "белые породы" (white rock") Теннесси, "крепкие породы", (hard rock") Флориды.

[3] Произошедшие из фосфатных слоев. Примеры: "бурая порода" ("brown rock"), Теннесси.

[4] Примеры: поле галечниковых фосфатов Флориды и другие подобные поля в юго-восточной части США.

[5] Районы с поверхностными и близповерхностными месторождениями выветрелых морских фосфоритов. Примеры: формация Фосфория; фосфориты Закатекас в Мексике; разрабатываемые в настоящее время фосфоритовые слои Северной Африки (за исключением одного месторождения).

[6] Районы с невыветрепыми месторождениями морских фосфоритов. Примеры: формация Фосфория, район Закатекас в Мексике, нижние невыработанные слои фосфоритов в Марокко.

вого типа. Пеллеты имеют различное происхождение. Полагают, что они произошли из первично арагонитовых (карбонат кальция) пеллет, замещенных фосфатом в морской воде. Обычно пеллеты имеют овоидную форму. По размерам они значительно отличаются друг от друга в зависимости от принадлежности к тому или иному слою. Порядок величин их 0,25 · 0,35 мм.

Осадочные пеллетовые фосфориты обычно бывают двух типов. Фосфориты первого типа слагают первичные морские слои. Фосфориты второго типа слагают морские слои, обнажающиеся в поверхностных условиях выветривания. В результате последующей повторной концентрации фосфатных пеллет из них формируются неконсолидированные аллювиальные месторождения. Примерами месторождений типа первичных морских слоев могут служить формации Фосфория на Западе США и месторождения в Иордании, Израиле, Египте, Тунисе, Марокко, Западной Сахаре, Австралии и в других районах. Примерами месторождений типа переработанных в поверхностных условиях осадочных пород являются месторождения Флориды и Теннесси. В любом районе мира фосфориты обычно залегают в слоях с очень большой горизонтальной протяженностью и первоначально они могли покрывать площади в несколько сотен и даже тысяч квадратных километров.

Для формирования промышленных месторождений процесс поверхностного (или близповерхностного) выветривания фосфатных слоев чрезвычайно важен. В случае первичных слоев такое выветривание приводит к удалению цементирующего карбоната кальция, вследствие чего порода освобождается от вредного материала, становится более мягкой, легче поддающейся разработке, более высокосортной по содержанию фосфата. В случае неконсолидированных фосфатных аллювиальных отложений выветривание очень важно в отношении удаления первичного цементирующего карбоната кальция, что приводит к высвобождению фосфатных пеллет, их перераспределению и концентрации на поверхности.

Выветривание может быть вредным, если оно достигает крайней степени. Такое выветривание как в первичных фосфоритовых слоях, так и в слоях, сложенных переработанными аллювиальными фосфоритами, может привести к частичному либо полному замещению кальция в пеллетах фосфата кальция на алюминий, произошедший из глинистых примесей. Фосфатная порода, содержащая значительное количество фосфата алюминия не может быть рентабельно использована в стандартном процессе производства фосфорной кислоты из породы. Следовательно, участки месторождения с высоким содержанием фосфата алюминия должны быть удалены и оставлены как пустая порода. Это особенно характерно для рудных полей Флориды, где зона, сложенная фосфатом алюминия, называется выщелоченной зоной.

Магматические типы месторождений фосфатов

Хотя на месторождения фосфата магматического происхождения приходится всего лишь около 15% современной мировой добычи фосфатной породы, значение их тем не менее очень велико. Это особенно справедливо потому, что такие месторождения на Кольском полуострове в СССР имеют большие запасы, и в настоящее время на их долю падает большая часть мировой добычи магматической фосфатной породы.

Во многих районах мира кристаллический апатит встречается в связи с интрузивными комплексами щелочных пород. Типы пород изменяются и характеризуются минералами, в которых отмечается дефицит кремнезема по отношению к щелочам и алюминию [4]. Силикатным породам, встречающимся в щелочных комплексах, свойственно большое разнообразие текстур и слагающих породы минералов, основные из которых следующие:

мафические – пироксен (авгит), оливин и биотит;
фельзические – калиевый полевой шпат и нефелин.

Крупный щелочной комплекс Кольского полуострова, по-видимому представляет собой конечный дифференциат магмы, содержащей необычно высокие концентрации апатита в интрузиве, сложенном преимущественно нефелином. В других районах мира известно 200 щелочных комплексов. Они обычно имеют форму изометричных штоков или некков с ограниченной площадью – от 1,6 до 32 км^2. С ними часто ассоциируются карбонатные породы, расположенные обычно в центре кольцевых комплексов и представляющие собой последние стадии интрузивного комплекса. Карбонатные породы сформировались либо из расплава, либо, как полагает Пекора [4], из горячих водных растворов, содержащих CO_2. Наиболее распространенный карбонатный минерал – кальцит; реже встречается доломит. Могут также присутствовать сидерит и анкерит. Такие карбонатные породы обычно называются карбонатитами. Карбонатиты могут содержать достаточно высокие концентрации некоторых минералов. представляющих промышленный интерес. Главные из них, извлекаемые в настоящее время или имеющие потенциальное значение, – апатит, пирохлор (ниобийсодержащий минерал), минералы меди, вермикулит и кальцит.

Пекора [4] полагает, что карбонатиты можно подразделить на два основных типа: а) карбонатиты с апатитом и магнетитом – генетически связанные с фельдшпатоидными породами, б) карбонатиты с редкоземельными минералами (бастнезит из Маунтин-Пасс в Калифорнии).

ОПИСАНИЕ ГЛАВНЫХ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ "ПРОМЫШЛЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФАТОВ"

Осадочные месторождения

Приводимое ниже описание главных месторождений пеллетовых фосфоритов США включает краткую характеристику происхождения и развития месторождений. Это, между прочим, поможет лучше понять содержание определения "промышленное месторождение фосфата". Одна из причин описания месторождений США заключается в том, что они охватывают все типы проявлений. Другая причина – с этими месторождениями автор лично знаком лучше, чем с другими в остальных частях мира.

После характеристики месторождений США будет дан краткий обзор некоторых других важных месторождений фосфоритов, состоящих из пеллет, со ссылкой на типы, описанные в США.

Юго-восточная часть США – центральная Флорида. Крупнейший в мире район добычи фосфоритов расположен в центральной Флориде, к востоку от портового города Тампа. В 1971 г. при загрузке всего лишь около 90% мощности действующих предприятий в центральной Флориде было добыто 32 млн. коротких тонн фосфатной породы, что составило около 35% мировой добычи,

Фосфаты встречаются в породах формации Боун-Вэлли плиоценового возраста. Неконсолидированные породы этой формации состоят преимущественно из кварцевого песка, глины и пеллетов фосфата. Формация Боун-Вэлли залегает на известняково-доломитовой формации Хауторн миоценового возраста, содержащей пеллеты фосфата. Компоненты формации Боун-Вэлли в значительной части произошли путем выветривания пород формации Хауторн, что привело к удалению карбонатов и накоплению менее растворимых минералов в виде пеллет фосфата. Эти менее растворимые минералы были впоследствии переработаны под действием поверхностных вод с образованием пород формации Боун-Вэлли, которые в настоящее время покрыты слоем мелкозернистого кварцевого песка, слагающего современную относительно пологую поверхность. Фосфат добывается только из нижней части формации Боун-Вэлли из карьеров с применением скребковых экскаваторов. Экскаваторы вначале удаляют в отвалы наносы песков и пустые породы верхней части формации Боун-Вэлли, а затем извлекают фосфатную руду. В верхней части зоны фосфоритов выветривание вызвало химические реакции между алюминием глин и фосфатом кальция, что привело к полному, либо частичному замещению кальция пеллет на алюминий глин. Образующийся в результате этих

реакций белый порошковатый фосфат алюминия представлен минералом вавеллитом. Зона развития вавеллита называется "выщелоченной зоной". Характер проявления этой зоны слишком прихотлив и сортность фосфата очень низкая, поэтому породы этой зоны не имеют промышленного значения и удаляются в отвал экскаваторами.

Каткарт [2] описывает часть района Боун-Вэлли, включая геологическое строение этого района и некоторые рудники.

Район Боун-Вэлли в центральной Флориде имеет в общих чертах округлую форму диаметром около 80 км. В настоящее время девять компаний разрабатывают месторождения. Эксплуатационные работы проводятся в северной половине этого района, так как здесь более благоприятны условия разработки и выше качество фосфатной породы. Тем не менее, на южную часть также обратили серьезное внимание, и когда-нибудь она будет эксплуатироваться.

Фосфатные руды, имеющие промышленное значение, встречены только на части всех описанных здесь площадей. За пределами промышленных площадей мощность фосфатных руд слишком мала, качество их слишком низко или фосфаты из них удалены в результате воздействия грунтовых вод.

В разрабатываемой северной части района мощность наносов над фосфатными рудами изменяется от 1,5 до 15 м, и в среднем составляет, быть может, 6,6 м. Мощность руд от 0 до 12 м, в среднем около 4,5 м. В данном случае понятие "промышленное месторождение фосфата" ограничивается несколькими определенными параметрами, к которым среди прочих относятся характеристика фосфатсодержащей породы, мощность наносов, мощность и сорт фосфатных руд. Исходя из современной практики, степень вскрыши обычно не должна превышать 1,5 $м^3$ наносов на 0,75 $м^3$ фосфатной руды или 3 $м^3$ фосфатной руды на 1 т добываемой фосфатной породы (концентрата).

Стоимость выемки большим скребковым экскаватором материала объемом 0,75 $м^3$ составляет несколько центов. При более высокой степени вскрыши необходимы более крупные скребковые экскаваторы с более низкой стоимостью выемки.

От карьеров до обогатительных фабрик фосфатная руда подается насосами по стальным трубам диаметром 500 мм на расстояния до 8 км в виде водной пульпы, содержащей 35% твердого материала. Это не дешевый способ транспортировки, но он имеет следующие преимущества: в этом случае можно отрабатывать влажный и липкий материал фосфатной руды; перемешивание пульпы в трубах разрушает глину и благоприятствует высвобождению отдельных пеллет фосфата; трубы можно проложить через болотистую местность. На обогатительных

фабриках фосфатная руда обрабатывается в принципе таким же способом. Обогащение включает грубое просеивание для удаления мусора и пустой породы, тонкое просеивание для получения пеллетового фосфата, называемого галечником ("pebble rock"), обесшламливание для удаления илистого материала и флотацию для производства высокосортной фосфатной породы. Обесшламливание производят с помощью сит 150 меш. Флотация происходит на двусторонних питателях. Размеры более грубого питателя различны для разных обогатительных фабрик, но находятся в пределах следующих параметров меш: 14–28/28–48. К "галечнику" относится порода с размерами зерен выше 14–28 меш.

Обесшламленная руда, направляемая во флотационные циклы, называется "флотационным питанием" или "богатым концентратом". В центральной Флориде она содержит 14% BPL (костной фосфатной извести), хотя среднее содержание в исходной породе составляет приблизительно 20–25% BPL. В процессе разведки месторождений проходят не только буровые скважины для определения мощности наносов и фосфатных руд, но также проводят промывочные испытания с образцами фосфатной руды для определения количества и качества "галечника", сортности флотационного питания, количества и качества флотируемой породы. Промышленным считается такое месторождение фосфата, которое обычно дает по крайней мере 2500 т фосфатной породы с 0,4 га.

Сортность "галечника" обычно на несколько процентов ниже, чем концентрата, получаемого после флотации, тем не менее, он представляет собой важный продукт, поступающий на рынок. В этом районе количество "галечника", произведенного на 1 т валового продукта, сильно изменяется, но в среднем составляет около 30%. По сравнению с породой, получаемой после флотации, стоимость "галечника" значительно ниже.

Количество шлама в руде также широко изменяется от одного места к другому, но для района в среднем составляет около 33%. Шламы представлены илистым материалом, состоящим приблизительно на одну треть из кремнистых, на одну треть из глинистых и на одну треть из фосфатных частиц.

Во Флориде запасы исчисляются в коротких тоннах извлекаемой породы. В центральной Флориде запасы фосфата, промышленные в настоящее время, либо близкие к промышленным, составляют около 1 млрд. т. Средняя сортность ниже, чем сортность фосфата, добываемого в прошлом, и соответствует около 68% BPL. Кроме того, имеется приблизительно 1 млрд. т запасов, которые в настоящее время не являются вполне промышленными.

Юго-восточная часть США – северная Флорида. Фосфатная формация Хауторн, описанная для центральной Флориды, протягивается на север штата на расстояние 320 км до границы Флорида – Джорджия и далее в южную часть Джорджии. Здесь местами встречаются фосфатные руды, подобные описанным для центральной Флориды. Они особенно характерны для округов Гамильтон и Колумбия в северной Флориде. На одном месторождении добычные работы начались в 1965 г. Слой фосфатных руд в этом районе несколько более маломощный, чем в центральной Флориде и здесь меньше галечника, однако меньше и ила, ухудшающего качество фосфата.

Известные в настоящее время промышленные запасы в северной Флориде составляют несколько сотен миллионов тонн породы.

Огромные запасы фосфатных руд в южной Джорджии сейчас не промышленные, но когда-нибудь будут промышленными. Они представляют собой потенциально очень большие резервы фосфатных пород.

Геология южной Джорджии и северной Флориды и другая информация, включая запасы, даны в работе Севера и др. [5].

Юго-восточная часть США – Северная Каролина. За последние 15 лет значительное внимание было уделено очень крупному месторождению фосфоритов в округе Бофорт в Северной Каролине, которое занимает площадь во много сотен квадратных километров. Западный край пласта фосфоритов маломощный, но по направлению к востоку мощность пласта возрастает и превышает 30 м. Возраст фосфоритов миоценовый. Фосфориты состоят преимущественно из неконсолидированного кварцевого песка, небольших кальцитовых раковин и обломков, глины и фосфатных пеллет. С фосфоритами переслаиваются маломощные плотные слои фосфатных известняков, доломитов, аргиллитов и ракушечника. Содержание P_2O_5 в фосфоритах около 16%.

Слои фосфоритов перекрыты породами формации Йорктаун миоценового возраста, которые в свою очередь, подстилают маломощный слой современных осадков. Формация Йорктаун сложена преимущественно неконсолидированным кварцевым песком с примесью глины. Мощность этой формации над слоем фосфоритов составляет от 12 до 60 м.

В 1966 г. в полевых условиях была начата эксплуатация флотационной установки на полную мощность. Вскрыша месторождения и разработка фосфоритов производятся с помощью больших скребковых экскаваторов. В настоящее время удалено около 29 м мощности наносов и выработано около 11,5 м мощности фосфоритового слоя. Детали этих операций, а также характеристика геологии района даны в работе Колдуэлла [1].

поверхности наиболее нерастворимые компоненты — глина, остаточ-

Запасы фосфоритов в Северной Каролине оценены в размере от 1,5 до 10 млрд. коротких тонн. Около 500 млн. коротких тонн фосфоритов могут быть доступными для поверхностной разработки. Оставшаяся часть, по-видимому, будет доступна только для откачки фосфоритовой пульпы из скважин, пробуренных с поверхности. Несколько компаний, владеющих лицензиями в этом районе, проводят эксперименты по эксплуатации залежей этим методом, но результаты еще не опубликованы. Первые усилия, сделанные в этом направлении, дали пока скромные результаты.

Теннесси. В южной части среднего Теннесси фосфатодобывающая промышленность существует давно. Рудники по добыче фосфоритов были сконцентрированы главным образом в округе Маури и в соседних с ним округах.

До середины 30-х годов бóльшая часть фосфоритов добывалась для производства удобрений, но, начиная с этого периода, они частично перерабатывались в электрических печах для получения фосфора. Этот район является крупнейшим производителем фосфора в мире.

Почти все фосфатные руды сложены "бурой породой" ("brown rock"). Она представляет собой остаточный продукт выщелачивания нижележащего фосфатного известняка, от которого сохранились на поверхности наиболее нерастворимые компоненты — глина, остаточные зерна кварца и фосфатные пеллеты. Бурую окраску породе придают, главным образом, окислы железа, образовавшиеся из первичного пирита, тонкорассеянного в известняке. Бóльшая часть "бурых пород" образовалась из известняка Бигби ордовичского возраста. В невыветрелом известняке фосфат присутствует в виде первично отложенных пеллет. На месторождениях сортность известняка достигает 7% P (35% BPL), но среднее содержание равно, видимо, 3% P (15% BPL) либо ниже.

Породы осадочных формаций залегают полого. Топография местности характеризуется пологими холмами с абсолютными отметками обычно меньше 60 м. Холмы чередуются с обширными районами с очень сглаженным рельефом.

Там, где фосфатный известняк залегает на поверхности обширной плоской местности, отложения "бурых пород" могут покрывать площадь в несколько сотен гектар. Там, где известняки развиты в холмистой местности, в обнажениях встречается лишь узкая кайма "бурых пород" шириной около 30 м.

Местами фосфатная руда залегает на известняках в виде слоя с достаточно постоянной мощностью, но обычно в кровле пласта известняка вода, текущая вдоль трещин, углубляет и расширяет их, что приводит к накоплению "бурой породы" в линейно вытянутых, погре-

бенных мульдах, называемых "рассечками". Рассечка может иметь ширину и глубину всего лишь в несколько десятков сантиметров, но встречаются также рассечки шириной 9 м, глубиной 12 м и протяженностью до нескольких десятков метров.

Фосфатная руда покрыта слоем бурой почвы мощностью от нескольких сантиметров до 12 м. Так как размеры остаточных месторождений очень непостоянны, то точно описать их невозможно. Упрощенно можно считать, что в среднем залежь фосфатных руд имеет мощность 1,5 м и покрыта слоем почвы мощностью 3 м.

Установлено, что небольшие скребковые экскаваторы (с объемами ковша 1,125 и 2,625 м^3) наиболее подходящи для вскрышных работ и погрузки фосфатной руды в рудовозы. Они особенно необходимы для извлечения фосфатной руды из узких рассечек.

Разрабатываемая фосфатная руда содержит около 33% липкой глины, а остальной материал состоит преимущественно из фосфатных пеллет и остаточных зерен кварца. Сортность фосфатной руды — от 8,5 до 11% Р. Бо́льшая часть руды промывается для того, чтобы уменьшить содержание в ней глины и окислов железа. Примеси глины и окислов железа нежелательны при производстве фосфора в электрических печах, так как они увеличивают расход электроэнергии — глина образует шлак, а окислы железа — сплав феррофосфора.

Запасы фосфатных руд в этом районе ограничены.

Западная часть США. Фосфатные слои формации Фосфория пермского возраста вначале занимали площадь 355 000 км^2 в штате Монтана, восточном Айдахо, западном Вайоминге, северо-восточной Неваде и северной Юте. После отложения породы этой формации были покрыты мощной толщей осадков, которые были позже литифицированы. Последующие интенсивные складчатые и разрывные деформации привели к тому, что породы формации Фосфория встречаются на любых высотных отметках и по условиям залегания занимают самое различное положение — от пологого до вертикального. Подобно всем пеллетовым фосфоритам, эти месторождения имеют морское происхождение.

Современная стадия эрозии обусловила выход на поверхность обнажений фосфоритов на протяжении многих километров вдоль линии длиной 720 км, послеживаемой от Гаррисона в Монтане до Вернала в Юте. Вдоль этой линии литология формации Фосфория, в состав которой входят фосфориты, сильно изменчива. На концах этой линии имеется всего лишь один пласт фосфоритов, тогда как в середине этой 720-километровой линии, в восточной части Айдахо, разрабатываются четыре пласта. На северном конце этой линии фосфориты добывают из пласта мощностью от 1,05 до 1,5 м, содержащего 31,50% P_2O_5.

На расстоянии 720 км от него, близ Вернала, в Юте, разрабатывается другой пласт, имеющий мощность 5,7 м и содержание P_2O_5 19%. В восточной части Айдахо общая мощность четырех пластов фосфоритов составляет 15 м при общей мощности формации 55,5 м. Сортность фосфоритов в этих четырех пластах изменяется от 31 до 18% P_2O_5, а их суммарная средняя сортность – от 24 до 28% P_2O_5.

В настоящее время фосфориты разрабатываются в восьми районах – один в Монтане, два в Юте, один в Вайоминге и четыре в Айдахо. В 1971 г. годовая добыча фосфатной породы составила 4,2 млн. т.

Тридцать пять процентов текущей добычи как обогащенной, так и необогащенной породы идет на производство удобрений. Остальные 65% используются для производства элементарного фосфора в электрических печах.

При производстве фосфора порода не обогащается. Бо́льшая часть такой породы содержит от 24 до 28% P_2O_5.

В настоящее время около 5% добываемых фосфоритов поступает из подземных выработок, остальное – из поверхностных.

Учитывая большую изменчивость мощности и качества фосфоритов, разрабатываемых на западе США, можно назвать много факторов, определяющих понятие "промышленное месторождение фосфата". Среди них можно выделить следующие: наличие большого количества электроэнергии для производства фосфора, серной кислоты, получаемой в качестве побочного продукта на металлургических заводах цветных металлов в Айдахо, Юте и Британской Колумбии в Канаде и необходимой для производства удобрений; соответствующие условия железнодорожной транспортировки; наличие выветрелых фосфоритов в Айдахо, благоприятных для открытой разработки.

В процессе поверхностного и близповерхностного выветривания углеводороды и цементирующие породу карбонаты кальция удаляются из фосфоритов формации Фосфория. Это повышает сортность руды на несколько процентов P_2O_5, разрыхляет материал до такой степени, что он легко разрабатывается без применения взрывных работ и дробления после обогащения. Такое выветривание может проникать по падению на глубину в несколько десятков метров и даже глубже, если склоны на поверхности позволяют удерживать маломощный слой наносов на фосфоритах.

С пластами пеллетовых фосфоритов обычно ассоциируют кремневые слои, сложенные криптокристаллическим кварцем. В юго-восточной части Айдахо главный кремневый слой залегает стратиграфически выше пачки глинистых сланцев мощностью 55,5 м, которая входит в состав формации Фосфория и содержит пласты фосфоритов. Это самый верхний член формации Фосфория; его мощность около 60 м.

В нем повсеместно встречаются фосфатные пеллеты, но не в промышленных концентрациях. Литология кремневого слоя Рекс изменяется латерально и вертикально. При открытой разработке этот слой обычно удаляют в отвалы как пустую породу. Так же как и для фосфорита, близповерхностное выветривание важно для слоя Рекс, так как оно разрыхляет породу, облегчая вскрышные работы. Это особенно справедливо в случае, если кремневые фации в большей степени представлены кремнистыми известняками, чем чистыми кремнями.

Запасы фосфата на Западе США на протяжении ряда лет оценивались много раз. По этим оценкам, запасы равны многим миллиардам тонн. Все эти оценки основаны на подсчете запасов в недрах. Однако, учитывая экономику сегодняшнего дня, запасы фосфата составляют, вероятно, менее 1 млрд. т.

Исчерпывающее описание месторождений фосфатов и фосфатной промышленности на Западе США дано в работе Хейла [3]. Среди прочих вопросов здесь рассмотрены такие, как геология, происхождение фосфатов, минералогия, методы разработки и обогащения, применение фосфатного сырья. Из информации, данной в этой публикации, многое применимо по отношению ко всем месторождениям пеллетовых фосфоритов.

На основании упомянутого выше описания пеллетовых фосфоритов США можно выделить следующие типы месторождений, которые охватывают большинство месторождений, известных в других районах мира:

Тип А. Эти месторождения формируются в результате выветривания высокофосфатных слоев. В процессе выветривания удаляются карбонаты кальция и углеводороды, и слой становится относительно рыхлым, неконсолидированным, более обогащенным фосфором по сравнению с первичным слоем. Примером могут служить поверхностные и близповерхностные выходы фосфоритов значительной части формации Фосфория в западных штатах США.

Тип В. Первичный высокофосфатный слой представлен плотной породой, плотность которой обусловлена присутствием цементирующих карбонатов кальция. Иногда часть цементирующего материала сложена криптокристаллическим кремнеземом. Снова примером может служить невыветрелая часть формации Фосфория.

Тип С. Эти месторождения образовались путем высвобождения фосфатных пеллет из вмещающей породы, сложенной карбонатом кальция, в результате выщелачивания карбоната кальция поверхностными водами и переотложения его в том месте, где он встречается в настоящее время. Пример этого типа — месторождения Флориды.

Тип D. Эти месторождения сложены остаточным материалом, образовавшимся после выветривания и выщелачивания вмещающей по-

роды, сложенной карбонатом кальция. К этому типу относятся месторождения, подобные "бурым породам" Теннесси.

Из всех месторождений пеллетовых фосфоритов мира до сих пор тип А по добыче фосфата был самым важным промышленным типом и будет таковым еще в течение некоторого времени. Тип А включает месторождения с любой степенью выветривания. Обычно полностью выветрелый материал залегает на поверхности или близ нее, но особые условия могут изменить это. Например, разломы могут вызвать более глубокую циркуляцию поверхностных вод и поэтому более глубокое выветривание и выщелачивание.

Марокко. В течение многих лет Марокко были одним из крупнейших мировых экспортеров фосфатной породы, вывозимой морем из портов Касабланка и Сафи. В последние годы Марокко поддерживали уровень ежегодного экспорта приблизительно в размере 10 млн. т породы. Была поставлена задача увеличить производство и к 1972 г. достигнуть уровня 18 млн. т в год.

Фосфориты разрабатываются в трех районах: Хурибге, Юссуфии и Бен-Герире. Они занимают площадь прямоугольника с размерами около 56·200 км и расположены к югу от Касабланки и к востоку от Сафи.

Слои фосфоритов встречаются в пологозалегающих пластах фосфатсодержащих пород и ассоциируются со слоями фосфатных известняков, кремней и мергелей. Углы падения слоев – от 0 до 20°. Возраст – позднемеловой и эоценовый. Количество фосфоритовых слоев в любом районе от одного до шести. Мощность изменяется от 1 до 9 м, и в среднем составляет, по-видимому, 2 м.

До начала первых открытых разработок в районе Хурибга в 1961 г. все добычные работы были подземными. Добываемые подземным способом фосфориты залегали в верхнем выветрелом слое (тип А). Местами выветривание было столь интенсивным, что позволяло верхние два, а кое-где и три слоя фосфоритов отрабатывать карьерами. Именно в таком месте в 1961г. началась открытая разработка месторождения.

Месторождения разрабатываются:

1. Хурибга – четырьмя карьерами, четырьмя рудниками с подземной разработкой; производительность – 13 млн. т в год.

2. Юссуфия – тремя рудниками с подземной разработкой; производительность – 3,4 млн. т в год.

3. Бен-Герир – одним карьером; в 1970 г. производительность составляла 650 000 т на 1 акр (0,4 га). В 1972 г. производительность в этом районе должна достигнуть уровня 2 млн. т, а в 1980 г. – 10 млн. т в год.

Разработка рыхлых слоев типа А постоянно дает Марокко высококачественную, высокосортную руду с содержанием от 70 до 82% TPL (трифосфат кальция).

На протяжении ряда лет оценки запасов руд были самые различные — от менее 1 млрд. до 40 млрд. т. Последняя оценка — наиболее поздняя. Бо́льшая часть этих запасов представлена, по-видимому, невыветрелым материалом с содержанием от 55 до 70% TPL (тип В). Разубоживание обусловлено главным образом кальцитом, удаление которого при флотации до сих пор не эффективно. Вероятно, в итоге удастся повысить качество с помощью кальцинирования.

Все операции по производству и продаже фосфатной породы в Марокко осуществляются правительственным концерном OCP (Office Cherifien des Phosphates) со штабквартирой в Рабате.

Для Марокко очень важно поддерживать и развивать промышленность по производству фосфатов. В этой промышленности непосредственно занято около 18 тыс. человек. Производство фосфатов играет значительную роль в валовом экспорте страны, а их перевозка обеспечивает почти половину прибылей национальных железных дорог. Как и все производители фосфатов OCP полностью отдает себе отчет в необходимости повышения эффективности производства. Одним из свидетельств тому является начало открытых разработок месторождений в последнее десятилетие.

Тунис. Промышленность по производству фосфатов находится в ведении правительства, которое в начале 60-х годов приобрело бо́льшую часть акций трех бывших французских компаний. Операции по производству фосфатов проводятся компанией "Гафса" (Compagnie des Phosphates et du Chemin de fer Gafsa).

В настоящее время пять рудников с подземной разработкой и шесть обогатительных фабрик имеют производительность свыше 4 млн. т фосфатных пород в год. Они расположены в двух районах. Один рудник находится в Кала-Джерда в западно-центральной части страны около границы с Алжиром; четыре других рудника — около города Гафса в юго-западной части Туниса. В 1976 г. три новых рудника повысят общую производительность до 5,4 млн. т породы в год. Фосфатная порода из Кала-Джерда транспортируется по железной дороге на северо-восток до порта Ла-Гулетт (около Туниса). Другие месторождения обслуживаются железной дорогой, проложенной на восток до портов Сфакс и Габес.

Фосфориты эоценового возраста залегают девятью слоями, пронумерованными от 0 до VIII. В настоящее время фосфаты добываются главным образом из слоя II мощностью от 1,5 до 4 м. Руда относится к типу А, за исключением месторождения Кала- Джерда, пред-

ставленного рудами типа В. Сортность руды около 62% TPL. Качество рыхлой руды повышается на промывочных установках "мокрым" способом, а также на обогатительных фабриках "сухим" способом с помощью воздушного сепарирования. Сортность концентратов – от 65 до 68% TPL. Концентрат с более высокой сортностью (70 – 73% TPL), называемый "экстра", производится путем обработки породы фосфорной кислотой.

Качество фосфатных пород из Туниса ниже по сравнению с конкурирующими продуктами из других стран. Это налагает ограничения на рынки сбыта. Чтобы преодолеть эти ограничения, Тунис предпринимает активные исследования по повышению сортности, возможно посредством кальцинирования, и повышению относительно низкой производительности на рудниках путем механизации. Для дальнейшего понижения стоимости производства, по-видимому, можно развивать открытую разработку месторождений с помощью карьеров. Для лучшего использования низкосортных тунисских пород в 1971 г. в Габесе был построен новый завод по производству фосфорной кислоты. Фосфорная кислота будет экспортироваться так же, как и тройной суперфосфат, вырабатываемый на заводах в Сфаксе.

Так же, как и для Марокко, промышленность по производству фосфатов чрезвычайно важна для экономики Туниса. В этой промышленности непосредственно занято почти 12000 человек. Разведанные запасы фосфатных пород в Тунисе оцениваются приблизительно в 500 млн. т.

Западная Сахара. В 1962 г. правительственная компания Испании ENMINSA (Empresa Nacional Minera del Sahara) начала поиски промышленных месторождений фосфатов в Западной Сахаре. Тщательные полевые работы на площади 20000 км² привели к обнаружению новых месторождений. На основании буровых, канавных, шурфных работ, проведенных на наиболее перспективном разрезе Бу-Краа, были подсчитаны запасы фосфатных руд в размере 1,7 млрд. т при средней мощности рудного тела 3,6 м и содержании около 70% TPL. Эти месторождения того же возраста, что и марокканские фосфориты.

В обнажениях слои фосфоритов имеют пологое залегание и по крайней мере частично могут разрабатываться открытым способом. Судя по образцам, руда относится к месторождениям типа А. Формации, с которыми ассоциируются фосфориты, оодержат глину, мергель и кремни.

После безуспешных попыток заинтересовать иностранные частные компании в качестве партнеров, ENMINSA решила самостоятельно приступить к разработке месторождений. От месторождения в Бу-Краа до побережья в Эль-Аауин был проложен ленточный транс-

портер протяженностью 97,6 км. В Эль-Аауин построены порт и обогатительная фабрика, которые войдут в строй в 1972 г. Начальная производительность 3,3 млн. т фосфатного концентрата в год, извлекаемой из 5 млн. т руды. Качество концентрата составляет 75 и 80% TPL. Предполагают, что рынок сбыта будет развиваться таким образом, что к 1975 г. производство концентрата может быть утроено. Известные запасы руд составляют 1700 млн. т.

Австралия. Крупное поле фосфоритов среднекембрийского возраста было обнаружено в 1966 г. в северо-западном Квинсленде. Породы, с которыми ассоциируются фосфориты, представлены кремнями, черными алевролитами, кремнистыми глинистыми сланцами и известняками.

Несколько компаний приобрели лицензии на разведку обширных участков и провели полевые работы, главным образом бурение. Мощность слоев пеллетовых фосфоритов составляет от 4,5 до 18,9 м, а сортность – от 16 до 30% P_2O_5. Одна компания сообщила о запасах в 2 млрд. т со средним содержанием в 17% P_2O_5, другая – 500 млн. т. Вследствие изолированности этих районов, представляется сомнительным, начнется ли производство фосфатов в лучшем случае к 1980 г. Судя по образцам из обнажений, руда характерна для месторождений типа А.

Другие важные мировые производители фосфоритов[1]

Местоположение	Производство фосфатных пород на 1971 г., тыс. т	Запасы руды или породы, млн. т
ЮАР	600	Порода – 350
Алжир	550	Руда – 500[2], сортность 53–61% TPL
Сирия	50	Руда – 800, сортность 24–29% P_2O_5
Израиль	900	Руда – 200, сортность 24–33% P_2O_5
Иордания	500	Порода – 300
Сенегал	1400 (Тайба) 150 (Тиес)	Порода (пеллеты) – 80 Порода (вавеллит) – 100
Того	1700	Порода – 50
СССР	8500 (1968 г.)	Порода – 3000, сортность 20–30% P_2O_5
Остров Науру	1900	Порода – 55
Остров Рождества	1000	Порода – 200
Остров Ошен	600	Порода – 5

[1] Все эти месторождения представлены пеллетовыми фосфатами, за исключением, возможно, островов Науру, Ошен и Рождества. Фосфаты этих трех островов могли произойти из гуано.

[2] В районе рудника Джебел-Оннг. Кроме этого в Алжире имеются другие месторождения с такой же величиной запасов.

Магматические месторождения

СССР. Крупные месторождения апатитоносных щелочных пород Кольского полуострова были открыты в 1923 г., а добыча апатита началась несколько лет спустя. Интрузия имеет пластовую форму, мощность ее достигает 180 м. Она состоит главным образом из нефелина и обогащена апатитом. Рудный район расположен вблизи города Кировска, в 160 км к югу от морского порта Мурманск. Этот район находится за Полярным кругом и характеризуется чрезвычайно суровым климатом.

Около Кировска четыре рудника: на одном месторождение разрабатывается карьером, на других — преимущественно подземным способом. Качество руды повышается на обогатительных фабриках флотацией. Апатитовый концентрат с содержанием 39,5% P_2O_5 транспортируется железной дорогой на север в Мурманск для экспорта и на юг для внутреннего потребления.

В 1975 г. запланировано произвести 14,5 млн. т концентрата, который будет получен из 33,6 млн. т руды. Эти цифры показывают, что флотационный апатитовый концентрат производится из руды, содержащей 17% P_2O_5.

В 1970 г. было произведено 11,33 млн. т апатитового концентрата. Побочный продукт — нефелин, содержащий 29% Al_2O_3 — транспортируется на завод, расположенный в 1120 км к югу от Кировска, около Ленинграда, где из него получают алюминий, соли натрия и калия и цемент.

В настоящее время полагают, что можно обогащать апатит-нефелиновую руду, содержащую менее 12% P_2O_5. Это вдвое увеличит запасы руды, достаточные для производства 17 млн. т концентрата в год на протяжении 75 лет. Общие запасы апатитовой породы в этом случае составят 1275 млн. т.

ЮАР. Щелочной комплекс Палабора, интрудировавший в граниты, расположен в восточном Трансваале в ЮАР. Сейчас в пределах этого комплекса известны три отдельных месторождения, разрабатываемые карьерами. На одном добывают медь и магнетит, на другом — фосфат и некоторое количество меди, на третьем месторождении — вермикулит.

На поверхности щелочной комплекс имеет форму овала площадью 3,2·8 км. После внедрения первичной щелочной интрузии сформировались несколько побочных трубообразных интрузивных тел. Одно из них имеет в центре карбонатитовое ядро, содержащее сульфиды меди. Площадь поверхности карбонатитов равна 750·1560 м. Эти карбонатиты в настоящее время представляют собой месторождение, из

которого в больших масштабах добывают медь и в качестве побочного продукта магнетит. Карьерная разработка месторождения началась в 1966 г.

Побочные трубообразные тела, окружающие карбонатиты, сложены пироксенитами, состоящими из диопсида, флогопита, апатита и магнетита. Эти породы называются фоскоритами и содержат 5 – 10% P_2O_5. В настоящее время эта порода разрабатывается на апатит карьерами. Производство апатитового концентрата со средним содержанием 37% P_2O_5 составляет 1 млн. т в год. Вместе с продукцией других более мелких производителей, это в настоящее время полностью удовлетворяет внутренние потребности ЮАР в фосфатном сырье.

Хотя фосфатные месторождения комплекса Палабора разрабатывались впервые в период с 1932 по 1934 гг., крупный горно-обогатительный комбинат был построен и пущен в строй на полную мощность только после создания правительством ЮАР в 1950 г. действующей в настоящее время компании "Фосфат корпорейшн оф Саут Африка" (FOSKOR).

Сообщают, что из 4 млн. т фоскоритов получают 600 тыс. т апатитового концентрата, содержащего 37% P_2O_5. Это соответствует содержанию 5,5% P_2O_5 в фоскоритах. Запасы фоскоритов, как было отмечено, составляют "сотни миллионов тонн, достаточные на сотни лет".

Южная Родезия. Два щелочных комплекса Дорова и Шава расположены в 160 км к югу от Солсбери. В настоящее время разрабатывается только Дорова.

Комплекс Дорова длиной 3,2 км имеет форму подковы. Сиениты вокруг периферийной части комплекса по направлению к центру сменяются породами, обогащенными нефелином. Карбонатиты встречаются в виде нескольких небольших некков и даек. Полагают, что развитие щелочных пород вокруг карбонатитов обусловлено процессом "фенитизации". Эти породы включают сиениты и пироксениты. В щелочном интрузиве апатит-магнетитовые и апатит-вермикулитовые породы встречаются в виде линзообразных тел.

В настоящее время разрабатывается участок около северного обрамления комплекса, сложенный измененными, желтыми, выветрелыми "сиенитовыми фенитами". Эти породы наиболее обогащены апатитом и магнетитом. Площадь, оконтуренная как рудное тело, равна 6,4 км^2. Мягкая выветрелая порода разрабатывается с помощью рыхлителей и скреперов и обогащается флотацией. Для производства 1 т апатитового концентрата требуется 7,5 т руды. Запасы руды составляют 37 млн. т с содержанием 8% P_2O_5. Добыча начата в 1965 г. В настоящее время Южная Родезия производит 100 тыс. т апатитового концентрата в год, что удовлетворяет внутренние потребности страны в фосфатах для удобрений.

Статистические данные по другим магматическим месторождениям фосфатов

Местоположение	Производство концентрата в 1971 г., т	Запасы руды или породы, млн. т	Примечания
Уганда			
Сукулу	16000	Руда — 200, сортность 13% P_2O_5; 0,2% Nb_2O_5	Остаточные почвы (открытая разработка)
Бразилия			
Якупиранга	150000	Руда, сортность 5% P_2O_5	Невыветрелые карбонатиты (открытая разработка)
Араша	40000	Порода (руда) — 90, сортность 21—30% P_2O_5	
Канада			
"Малти-Минералз-Лимитед"	0	Руда — 42, сортность 8,6% P_2O_5; 0,2% Nb_2O_5	Невыветрелые карбонатиты (подземная разработка)

ПРОБЛЕМЫ РЫНКА СБЫТА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ФОСФАТОВ

Фосфатная продукция производится более чем 30 странами, от крошечной Науру до СССР.

В 1971 г. было получено 83,6 млн. т фосфатной породы, из которых 77% — в странах капиталистического мира. Из общего количества фосфатной породы, полученной в капиталистических странах, около 59% (38 млн. т) приходится на долю частных компаний и 41% (26,2 млн. т) на долю государственных или контролируемых государством предприятий. В 1971 г. экспорт фосфатной породы капиталистическими странами на мировой рынок составил 40 млн. т, из которых 65% приходится на страны, где промышленность по производству фосфатов находится полностью во владении, либо под контролем государства.

В 1971 г. почти половина годового производства фосфатной породы была импортирована странами, которые сами либо не производят фосфаты, либо производят их в ограниченном количестве. Данные по импорту фосфатной породы приведены в таблице на стр. 138. В этой таблице не учитывается импорт конечной продукции фосфатных удобрений — однако в ней охарактеризованы главные районы мира, которые зависят от импорта фосфатов.

Фосфатная порода представляет собой относительно малоценный товар. Два фактора определяют отнесение месторождения фосфатов к категории промышленных, либо непромышленных:

1) стоимость доставки на рынок сбыта;
2) качество фосфатов.

Импорт фосфатной породы в 1971 г.

Район мира	Число стран	Импорт млн. т	Импорт, %
Западная Европа	17	18,93	47,3
Восточная Европа	8	7,42	18,5
Азия	9	6,12	15,3
Африка	1	0	0
Северная Америка	2	2,47	6,2
Латинская Америка	9	1,82	4,6
Австралия, Новая Зеландия	2	3,22	8,1
	48	39,98	100,0

Крупнейшие импортеры фосфатной породы (импорт в млн. т)

Западная Европа		*Восточная Европа*		*Азия*	
Франция	3,7	Польша	2,2	Япония	2,9
ФРГ	2,8	ГДР	1,4	Индия	0,9
Великобритания	1,7	Чехословакия	1,0	Китай	1,1
Италия	1,9	Югославия	0,9	Южная Корея	0,5
Бельгия	2,0				
Испания	1,6				
Нидерланды	1,6				
Северная Америка		*Латинская Америка*		*Австралия — Новая Зеландия*	
Канада	2,4	Мексика	1,0	Австралия	2,1
		Бразилия	0,6	Новая Зеландия	1,1

Конкуренция со стороны других производителей как внутри страны, так и за рубежом, обусловливает цену фосфатной породы, однако, в ряде случаев на цену влияют и другие факторы, в частности политические и другие соображения, такие, как товарообмен или желание страны самостоятельно удовлетворить свои внутренние потребности в этом виде сырья. Сделки по товарообмену включают такие товары, как уголь, чай, оборудование.

Исключая такие искусственные факторы стоимости, как налог и рента за использование недр, стоимость фосфатной породы на рынках

сбыта определяется стоимостью добычи, обогащения и транспортировки конечного продукта. Даже в случае преобладания дешевой рабочей силы, подземная разработка дорога. Следовательно, производители прилагают все усилия к тому, чтобы использовать более дешевые и эффективные методы открытой разработки. Объем производимой продукции – фактор, который входит в состав всех видов стоимости, поэтому, естественно, производители стремятся максимально повысить уровень производства.

Стоимость оснащения и развития нового крупного предприятия по производству фосфатной породы высока. Например, первая фаза операций по производству фосфатов на новом предприятии в Западной Сахаре будет стоить 100 млн. долл. Конечная фаза по производству 10 млн. т породы в год обойдется в 200 млн. долл. Увеличение уровня производства в Марокко потребует 150 млн. долл. Такие значительные затраты заставляют развивать производство в большом масштабе.

Большие различия в характеристике месторождений фосфатов, оказывающие влияние на конкурентоспособность продукции можно продемонстрировать, сравнивая Флориду и Марокко. Экспортируемая из Флориды фосфатная порода производится из фосфатной руды, содержащей всего лишь 9% P_2O_5, но она должна конкурировать с породой из Марокко, которая либо совсем не обогащается, либо обогащается незначительно, содержит 34% P_2O_5 и добывается из месторождений, расположенных намного ближе к крупному европейскому рынку сбыта, чем Флорида. Фосфатная порода из Флориды конкурентоспособна вследствие ряда благоприятных факторов, к которым относятся: широкое применение механизации при разработке месторождений, наличие достаточного количества воды и благоприятное географическое положение месторождений вблизи побережья океана, облегчающее транспортировку породы морским путем. Напротив, в Марокко, по крайней мере в прошлом, приходилось сталкиваться с такими проблемами, как высокая стоимость подземной разработки месторождений, необходимость обеспечивать деятельность наземных служб и создание благоприятных условий работы служащих.

Промышленному месторождению фосфатов постоянно противостоят изменяющиеся внешние условия, противоборствующие способности месторождения выжить в этих условиях. Так в последние годы в США возрастающее беспокойство общественности привело к строгому контролю за нормами загрязнения воздуха и воды, что повысило стоимость производства. Такое же давление общественности связано с использованием земель, на которых разрабатываются месторождения.

На экспортном уровне "промышленному месторождению фосфатов" угрожает вероятность открытия и разработки лучших месторождений в других районах мира.

БУДУЩЕЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ФОСФАТНЫХ ПОРОД

Как уже было отмечено в этой статье, имеется много изменяющихся параметров, которые определяют понятие "промышленное месторождение фосфатов".

Фосфатные породы – единственный источник фосфатов, жизненно необходимых для человека и поэтому они всегда будут производиться. К счастью, запасы фосфатных пород на Земле для удовлетворения всех практических надобностей неограниченны [6]. Известные запасы, более или менее доступные в условиях существующих параметров стоимости, чрезвычайно велики и они удовлетворят все потребности человечества на любое обозримое будущее. Будут продолжаться открытия новых месторождений фосфатов. В конечном счете, будут разрабатываться более низкосортные месторождения, и параметры стоимости, по-видимому, будут значительно отличаться от тех, которые существуют на сегодняшний день.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caldwell A.B.*, "Lee Creek Open-Pit Mine and Fertilizer Plants", Eng. Min. J., **169**, No. 1, 59–83, 1968.
2. *Cathcart J.B.*, Economic Geology of the Keysville Quadrangle, Florida, U.S. Geological Survey Bulletin 1128, 82, 1963.
3. *Hale L.A.*, Ed., Anatomy of the Western Phosphate Field, Intermountain Association of Geologists (Utah Geological Survey), Salt Lake City, Utah, 287, 1967.
4. *Pecora W.T.*, "Carbonatites, a Review", Geol. Soc. Am. Bull., **67**, 1537 – 1555, 1956.
5. *Sever C.W., Cathcart J.B., Patterson S.H.*, Phosphate Deposits of South-Central Georgia and North-Central Peninsular Florida, Georgia State Division of Conservation, Department of Mines, Mining, and Geology, 62, 1957.
6. *Emigh G.D.*, "World Phosphate Reserves – Are There Really Enough?" Eng. Min. J., **173**, 4, 90–95, 1972.

5

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ФОСФОР В МОРСКОЙ ВОДЕ[1]

Р.А. Гулбрандсен, Ч.Е. Роберсон

Геологическая служба США, Менло-Парк, Калифорния

Присутствие фосфора в морской воде известно еще с 1865 г. [9], а к 1878 г. было сделано много количественных определений фосфора в пробах морской воды из различных частей океанов и морей мира [34]. Концентрация фосфора в морской воде очень мала – в среднем около $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ г·атом/л (0,07 мг/л) [25]. В основном это неорганический фосфор, который и представляет собой преобладающую форму проявления фосфора в морской воде. Неорганический фосфор встречается почти исключительно в виде ионов ортофосфата. Отмечались также следы полифосфатов [39], которые рассматриваются как возможные индикаторы загрязнения окружающей среды. Так как фосфор – один из элементов, необходимых для всех форм жизни, то он относится к главным элементам питательных веществ, так называемым неконсервативным элементам морской воды, пропорции которых по отношению к таким главным компонентам, как натрий и хлор, непостоянны. Почти постоянные пропорции консервативных элементов в морской воде объясняются перемешиванием вод океанов, которое происходило, по некоторым оценкам, на протяжении периода времени около 1000 лет [4].

Большинство химических определений фосфора в морской воде – это определения неорганического ортофосфата. Однако в последние годы часто производились валовые определения фосфора, которые включают и органические формы. Концентрации фосфора здесь приводятся в мкг·атом/л (микрограмм-атомов на литр). Перевод мкг·атом/л в другие известные единицы концентрации осуществляется следующим образом:

1 мкг·атом Р/л · $30{,}974 \cdot 10^{-3}$ = 1 мг Р/л
1 мкг·атом Р/л · $94{,}971 \cdot 10^{-3}$ = 1 мг PO_4/л
1 мкг·атом Р/л · $70{,}972 \cdot 10^{-3}$ = 1 мг P_2O_5/л
1 мкг·атом Р/л = 1 мг·атом Р/м^3.

---

[1]Публикуется с разрешения директора Геологической службы США.

Обзоры по фосфору в Мировом океане, опубликованные Свердрупом и др. [41], Грэмом и Мобергом [12], Барнсом [2], Редфилдом [25], Редфилдом и др. [26], а также Армстронгом [1], были особенно полезны при подготовке данной главы, и их следует рекомендовать для получения дополнительной информации. В работе Райли [28] обсуждаются вопросы аналитической химии фосфора в морской воде.

ИСТОЧНИК ФОСФОРА И ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ

Фосфор в водах океанов имеет преимущественно континентальное происхождение. Он накапливался в процессе стока речных вод в океаны. Хотя магматические породы являются первичным источником всего фосфора, значительная часть фосфора, сносимого в настоящее время реками, прошла повторно через фосфорный цикл, т.е. произошла из ранее сформировавших морских осадочных пород.

Общее количество фосфора в океанах $9{,}8 \cdot 10^{10}$ т [15] невелико в сравнении с валовым количеством фосфора $22{,}4 \cdot 10^{14}$ т, которое, по расчетам Хорна и Адамса, подверглось выветриванию из магматических пород на протяжении геологического времени, хотя это валовое количество выветренного материала включает как растворимый фосфор, так и фосфор, присутствующий в кластических твердых фазах. Это количество фосфора в океанах также невелико в сравнении с валовым количеством фосфора $7{,}3 \cdot 10^{11}$ т, которое, по оценкам Маккелви и др. [20], накопилось в одной толще фосфатных пород морского происхождения, представленной пермской формацией Фосфория в западных штатах США. Эти сравнения свидетельствуют о том, что возрастанию содержания фосфора в морской воде препятствует некий контрольный механизм и что, возможно, существует баланс между количеством фосфора, привносимого в океаны, и количеством фосфора, удаляемого в единицу времени.

Барт [3] предположил существование такого постоянного состояния и предложил расчет среднего времени прохождения элемента через цикл в морской воде. Среднее время τ [11], которое теперь принято называть временем пребывания, вычисляют путем деления общего количества элемента в океанах на количество, привносимое в год. Оценивая количество фосфора, привносимое в океаны за год приблизительно в $2 \cdot 10^6$ т [20] и принимая за валовое количество фосфора в океанах величину $9{,}8 \cdot 10^{10}$ т, упомянутую выше, можно вычислить время пребывания:

$$\tau = \frac{9{,}8 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^6} = 4.9 \cdot 10^4 \text{ лет.}$$

Это число полезно лишь как оценка порядка величины, так как для оценки количества фосфора, приносимого в океаны реками имеется мало данных. Тем не менее это число свидетельствует о том, что время пребывания представляет собой геологически краткое время и что существует некоторый механизм, препятствующий накоплению фосфора в океанах. Как показали Голдберг и Аррениус [11], время пребывания фосфора по величине занимает промежуточное положение по сравнению с временем пребывания других 15 элементов. Оно близко времени пребывания кремния и бария, но очень мало по сравнению с временем пребывания натрия ($2{,}6 \cdot 10^8$ лет).

ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К УДАЛЕНИЮ ФОСФОРА ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Фосфор извлекается из морской воды организмами, поскольку он является существенным компонентом жизни, а также осаждением карбонат-фторапатита (морской разновидности апатита) и, возможно, до некоторой степени путем адсорбции.

Большая часть фосфора за короткий промежуток времени постоянно проходит через повторные фосфорные циклы. Прежде чем снова поступить в раствор после разложения органического материала на протяжении цикла, фосфор может потребляться живыми организмами, которые составляют длинный последовательный ряд. Однако часть фосфора теряется в виде органического осадка, состоящего из твердых частей животных — зубов, костей и раковин. Концентрация фосфора в большинстве осадочных пород очень мала и обычно измеряется сотыми и десятыми долями процента, но общее количество фосфора осадочного происхождения огромно. Однако процессу удаления фосфора в виде органического осадка не свойственна роль контрольного механизма, и это удаление не обусловливает уровень содержания фосфора в морской воде.

Начиная с позднедокембрийского времени отлагалось очень большое количество фосфора в виде карбонат-фторапатита, который входит в состав фосфоритов и фосфатных осадочных пород. Ископаемые твердые части животных также состоят из этого фосфата и в изобилии встречаются в некоторых породах. Карбонат-фторапатит — повсеместно распространенный первичный минерал многих известных в мире месторождений фосфата морского происхождения [18, 19]. Представляется вероятным, что равновесие этого минерала с морской водой служит основным механизмом, контролирующим содержание фосфора в ней.

Однако это взаимоотношение сложное и не выясненное до конца. Эксперименты по растворимости, проведенные Роберсоном [30], свидетельствуют, что морская вода вообще несколько перенасыщена фос-

фатом, тогда как эксперименты по осаждению, выполненные А.И. Смирновым и др. [38], показывают, что морская вода несколько недосыщена фосфатом. При обсуждении роли факторов, влияющих на формирование морского апатита, Гулбрандсен [13] отметил, что равновесие апатита подавляется равновесием карбоната кальция, которое является главным контролем концентрации кальция в морской воде. Высокая концентрация кальция сопоставима с растворимостью карбоната кальция, но для поддержания одновременного равновесия в отношении апатита необходимо, чтобы концентрация фосфора была очень низкой.

Главное соображение, которое следует здесь отметить, даже несмотря на то, что физико-химические параметры известны лишь приблизительно, состоит в том, что низкое содержание фосфора в современной морской воде согласуется с общими данными по равновесию и что содержание фосфора в морской воде на протяжении большей части истории Земли могло контролироваться равновесием с твердой фазой – карбонат-фторапатитом.

РАЗНОВИДНОСТИ ИОНОВ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОРА

Разновидностями неорганического фосфора в морской воде являются ионы ортофосфата, представленные фосфорной кислотой H_3PO_4 и продуктами ее диссоциации $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}, а также ионные комплексы этих ионов с некоторыми другими компонентами морской воды.

Фосфорная кислота характеризуется трехстадийной диссоциацией. В воде она диссоциирует по схеме

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-, \quad (1)$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}, \quad (2)$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}. \quad (3)$$

Константы равновесия при 25 °С и давлении 1 атм равны

$$\frac{\alpha_{H^+}\,\alpha_{H_2PO_4^-}}{\alpha_{H_3PO_4}} = K_1 = 10^{-2,16}, \quad (1\,а)$$

$$\frac{\alpha_{H^+}\,\alpha_{HPO_4^{2-}}}{\alpha_{H_2PO_4^-}} = K_2 = 10^{-7,21}, \quad (2\,а)$$

$$\frac{\alpha_{H^+}\,\alpha_{PO_4^{3-}}}{\alpha_{HPO_4^{2-}}} = K_3 = 10^{-12,32}. \quad (3\,а)$$

В уравнениях (1а), (2а) и (3а) K_1, K_2 и K_3 представляют собой термодинамические константы диссоциации, образованные из константы ассоциации Силлена и Мартелла [35, стр. 180]. Также $\alpha_i = \gamma_i m_i$, где α_i, γ_i и m_i – соответственно активность, коэффициент активности отдельного иона и молярность разновидности i. При ионной силе, равной 0, значения γ_i равны единице; при ионной силе больше нуля γ_i должен быть известен. Символ концентрации m_i представляет собой количество свободных ионов, равное общему количеству разновидностей ионов за вычетом количества ионов, встречающихся в виде комплексов или ионных пар. Как показали Гаррелс и Томпсон [10], в морской воде величина ионного комплексообразования для главных ионов

Таблица 1

Возможные ионные пары или комплексы фосфатов в морской воде (Показанные в таблице константы даны для реакций ассоциации при 25 °С, величине ионной силы около 0 и давлении 1 атм)

Лиганд	Логарифм константы равновесия			
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}
$H_2PO_4^-$	1,41[1]	–[2]	–[2]	–[2]
HPO_4^{2-}	2,74[1]	2,5[3]	1,15[4]	1,04[4]
PO_4^{3-}	6,46[1]	–[5]	–[6]	–[2]

[1] Чугтай и др. [7].

[2] Для этого вида данные не найдены.

[3] Силлен и Мартелл [35].

[4] Экстраполяция величин при $I = 0{,}2$, приведенных в работе Силлена и Мартелла [35].

[5] По аналогии с $CaPO_4^-$ можно ожидать, что для этого вида константа должна быть почти такой же большой.

[6] В публикациях данные не найдены, за исключением того, что Чугтай и др. [7] отметили отсутствие признаков комплексообразования фосфата с натрием. Это, естественно, было бы применимо по отношению к лигандам $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} с натрием, хотя по крайней мере одна величина для HPO_4^{2-} указана в данной таблице.

значительна. Данные по комплексообразованию фосфатных разновидностей ионов приведены в табл. 1. Самое большое количество комплексов, по-видимому, у высоковалентного иона PO_4^{3-}, что также подтверждается данными Кестера и Питковича [17] по определению кажущихся констант диссоциации в морской воде.

Кажущиеся константы диссоциации

Из-за трудности получения величины γ_i в таком сложном электролите, как морская вода, и вследствие существенно неизвестных параметров для расчета степени комплексообразования между анионами фосфата и ионами металла иногда полезно воспользоваться кажущимися константами. Основанные на экспериментах константы позволяют вычислить общую концентрацию данной разновидности ионов. Эта величина включает концентрации свободных некомплексных ионов и ионов, связанных с катионами в некоторые ассоциации.

Кажущиеся константы диссоциации вычисляются следующим образом:

$$\frac{\alpha_{H^*}[H_2PO_4^-]_T}{[H_3PO_4]_T} = K_1' \qquad (1б)$$

$$\frac{\alpha_{H^*}[HPO_4^{2-}]_T}{[H_2PO_4^-]_T} = K_2' , \qquad (2б)$$

$$\frac{\alpha_{H^*}[PO_4^{3-}]_T}{[HPO_4^{2-}]_T} = K_3' . \qquad (3б)$$

Скобками обозначены молярные концентрации различных ионов. Например, $[PO_4^{3-}]_T$ включает некомплексный ион PO_4^{3-} и ион, связанный в комплекс, помимо H^+, с другими катионами. Символ α_{H^*} определяется равенством $pH = -\log \alpha_{H^*}$, где α_{H^*} обычно измеряют с помощью стеклянного электрода и эталонного электрода с жидким соединением.

В табл. 2 приведены кажущиеся константы диссоциации, которые дают информацию о разновидностях ионов фосфата в морской воде, а также термодинамические константы диссоциации. Общее влияние других ионов в растворе (ионная сила) следует из большой разницы

Таблица 2

Константы диссоциации фосфорной кислоты для некоторых типов растворов

Среда	Ионная сила	Константа диссоциации K	$\log K$
Чистая вода[1]	0	K_1	– 2,16
	0	K_2	– 7,21
	0	K_3	– 12,32
Гипотетическая некомплексообразующая[2]	0,68	$K_{1(O)}'$	– 1,68
	0,68	$K_{2(O)}'$	– 6,74
	0,68	$K_{3(O)}'$	– 11,76

Продолжение табл. 2

Среда	Ионная сила	Константа диссоциации K	$\log K$
NaCl [3]	0,68	$K'_{1(NaCl)}$	– 1,55
	0,68	$K'_{2(NaCl)}$	– 6,39
	0,68	$K'_{3(NaCl)}$	– 11,00
Искусственная морская вода [4]	0,68	K'_1	– 1,63
	0,68	K'_2	– 6,06
	0,68	K'_3	– 8,86

[1] Термодинамические константы при 25 °C и $I = 0$. Рассчитаны из констант, приведенных в обзоре Сллена и Мартелла [35]. Мартелла [35].

[2] Эти константы (при 25°C), на основании которых можно предполагать отсутствие комплексообразования, получены из приведенных выше термодинамических величин путем использования отдельных ионных коэффициентов активности, вычисленных из средних коэффициентов активности $\gamma \pm$ для чистых солевых растворов [31]. Кроме того, необходимо принять допущение, что $\gamma \pm KCL = \gamma K+$ (Трюсделл и Джонс [42]). По аналогии с $\gamma_{H_2CO_3}$ предполагается, что $\gamma_{H_3PO_4} = 1{,}13$ [10].

[3] Экспериментальные данные (при 20 °C), полученные замерами в 0,68 *M* растворе NaCl [17].

[4] Экспериментальные данные (при 20 °C) для солености 33‰ [17].

Таблица 3

Величины K'_1 для фосфорной кислоты ($\times 10^2$) (Из работы Кестера и Питковича [17])

Температура, °C	Соленость, ‰								
	29	30	31	32	33	34	35	36	37
0	2,84	2,87	2,87	2,86	2,85	2,84	2,83	2,82	2,81
1	2,80	2,83	2,83	2,82	2,82	2,82	2,81	2,81	2,80
2	2,74	2,77	2,77	2,78	2,78	2,78	2,79	2,79	2,80
3	2,69	2,72	2,73	2,74	2,75	2,76	2,77	2,78	2,78
4	2,63	2,66	2,68	2,69	2,71	2,72	2,74	2,76	2,77
5	2,58	2,61	2,63	2,66	2,68	2,70	2,73	2,75	2,77
6	2,53	2,56	2,58	2,61	2,64	2,66	2,69	2,73	2,75
7	2,46	2,50	2,54	2,58	2,61	2,64	2,68	2,72	2,75
8	2,40	2,44	2,49	2,54	2,58	2,62	2,66	2,70	2,74
9	2,34	2,38	2,42	2,48	2,54	2,59	2,64	2,68	2,73
10	2,30	2,35	2,40	2,46	2,51	2,56	2,62	2,67	2,72
11	2,34	2,39	2,44	2,49	2,53	2,58	2,64	2,70	2,76
12	2,44	2,48	2,52	2,56	2,61	2,66	2,72	2,79	2,87
13	2,57	2,60	2,63	2,67	2,72	2,77	2,84	2,92	3,10
14	2,67	2,69	2,72	2,76	2,81	2,87	2,93	3,01	3,13
15	2,70	2,72	2,75	2,78	2,83	2,89	2,96	3,05	3,15

Продолжение табл. 3

Температура, °С	Соленость, %								
	29	30	31	32	33	34	35	36	37
16	2,70	2,71	2,74	2,77	2,81	2,85	2,90	3,00	3,08
17	2,70	2,70	2,70	2,71	2,72	2,73	2,74	2,75	2,80
18	2,70	2,66	2,64	2,63	2,58	2,56	2,54	2,52	2,50
19	2,69	2,62	2,55	2,49	2,42	2,39	2,37	2,30	2,32
20	2,68	2,58	2,49	2,41	2,35	2,31	2,28	2,26	2,25
21	2,60	2,54	2,48	2,45	2,37	2,33	2,31	2,27	2,23
22	2,52	2,50	2,47	2,46	2,40	2,36	2,33	2,30	2,24
23	2,42	2,45	2,46	2,47	2,44	2,40	2,36	2,33	2,26
24	2,34	2,41	2,45	2,48	2,48	2,46	2,41	2,35	2,27
25	2,26	2,36	2,44	2,50	2,52	2,50	2,45	2,37	2,28
26	2,22	2,32	2,40	2,51	2,55	2,52	2,46	2,39	2,30
27	2,18	2,28	2,39	2,52	2,59	2,56	2,50	2,42	2,32
28	2,15	2,23	2,38	2,53	2,62	2,59	2,53	2,44	2,36
29	2,13	2,19	2,37	2,54	2,65	2,62	2,55	2,46	2,38
30	2,10	2,15	2,36	2,55	2,68	2,65	2,57	2,48	2,40

Таблица 4

Величина K_1' для фосфорной кислоты ($\times 10^6$) (Из работы Кестера и Питковича [17])

Температура, °С	Соленость, ‰								
	29	30	31	32	33	34	35	36	37
0	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,58	0,59	0,60	0,62
1	0,49	0,51	0,53	0,55	0,57	0,59	0,61	0,62	0,64
2	0,50	0,52	0,54	0,56	0,58	0,60	0,62	0,63	0,65
3	0,51	0,53	0,55	0,57	0,60	0,62	0,63	0,64	0,66
4	0,53	0,55	0,57	0,59	0,61	0,63	0,65	0,66	0,68
5	0,54	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,66	0,67	0,69
6	0,55	0,57	0,59	0,61	0,63	0,65	0,67	0,68	0,70
7	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71
8	0,57	0,59	0,61	0,63	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72
9	0,59	0,61	0,63	0,65	0,67	0,69	0,70	0,72	0,73
10	0,60	0,62	0,64	0,66	0,68	0,70	0,71	0,73	0,73
11	0,61	0,63	0,65	0,67	0,69	0,71	0,72	0,73	0,74
12	0,62	0,64	0,66	0,68	0,70	0,71	0,72	0,74	0,74
13	0,63	0,65	0,67	0,69	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75
14	0,63	0,65	0,67	0,69	0,71	0,72	0,73	0,75	0,76
15	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76
16	0,65	0,67	0,69	0,72	0,75	0,76	0,77	0,78	0,79
17	0,65	0,68	0,72	0,76	0,79	0,81	0,83	0,85	0,87
18	0,65	0,69	0,74	0,79	0,83	0,86	0,90	0,94	0,98
19	0,65	0,70	0,76	0,81	0,86	0,91	0,96	1,01	1,05
20	0,65	0,71	0,77	0,82	0,88	0,93	0,98	1,03	1,07
21	0,68	0,72	0,76	0,81	0,87	0,92	0,97	1,01	1,05
22	0,70	0,72	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,99	1,03
23	0,71	0,73	0,75	0,79	0,83	0,88	0,93	0,97	1,02

Продолжение табл. 4

Температура, °С	Соленость, ‰								
	29	30	31	32	33	34	35	36	37
24	0,72	0,73	0,75	0,78	0,81	0,85	0,90	0,95	1,01
25	0,73	0,74	0,75	0,76	0,79	0,83	0,87	0,93	1,00
26	0,73	0,74	0,75	0,76	0,77	0,81	0,85	0,91	0,98
27	0,74	0,75	0,75	0,75	0,79	0,79	0,83	0,89	0,96
28	0,75	0,75	0,75	0,74	0,73	0,77	0,81	0,87	0,94
29	0,76	0,76	0,74	0,73	0,71	0,75	0,79	0,85	0,92
30	0,78	0,77	0,74	0,71	0,69	0,73	0,77	0,83	0,90

Таблица 5

Величины K_3' для фосфорной кислоты ($\times 10^9$) (Из работы Кестера и Питковича [17])

Температура, °С	Соленость, ‰								
	29	30	31	32	33	34	35	36	37
0	0,16	0,20	0,26	0,30	0,34	0,30	0,26	0,20	0,16
1	0,17	0,21	0,27	0,32	0,36	0,33	0,29	0,24	0,20
2	0,18	0,22	0,28	0,34	0,38	0,35	0,31	0,28	0,25
3	0,19	0,23	0,29	0,36	0,41	0,38	0,35	0,32	0,29
4	0,20	0,24	0,30	0,38	0,43	0,41	0,38	0,36	0,34
5	0,20	0,25	0,32	0,40	0,46	0,44	0,42	0,40	0,38
6	0,21	0,26	0,33	0,42	0,49	0,48	0,46	0,44	0,42
7	0,22	0,28	0,36	0,45	0,52	0,51	0,51	0,48	0,46
8	0,23	0,29	0,38	0,47	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49
9	0,23	0,31	0,41	0,51	0,58	0,59	0,57	0,54	0,51
10	0,24	0,34	0,44	0,54	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57
11	0,25	0,36	0,48	0,58	0,67	0,65	0,62	0,59	0,56
12	0,26	0,39	0,55	0,67	0,73	0,69	0,65	0,61	0,55
13	0,26	0,43	0,60	0,71	0,79	0,74	0,69	0,62	0,54
14	0,27	0,47	0,65	0,77	0,86	0,81	0,73	0,64	0,53
15	0,27	0,52	0,76	0,90	0,95	0,92	0,82	0,66	0,49
16	0,42	0,62	0,80	0,95	1,01	0,94	0,83	0,70	0,58
17	0,60	0,75	0,90	1,04	1,09	1,01	0,90	0,77	0,64
18	0,84	0,94	1,02	1,11	1,17	1,10	0,99	0,86	0,73
19	1,04	1,11	1,17	1,22	1,26	1,21	1,12	1,00	0,88
20	1,18	1,26	1,31	1,35	1,37	1,34	1,28	1,20	1,11
21	1,31	1,37	1,43	1,49	1,55	1,55	1,54	1,54	1,53
22	1,37	1,47	1,58	1,69	1,80	1,82	1,84	1,85	1,86
23	1,43	1,58	1,73	1,94	2,05	2,09	2,13	2,16	2,19
24	1,48	1,68	1,88	2,08	2,28	2,35	2,42	2,48	2,54
25	1,56	1,79	2,03	2,29	2,50	2,63	2,73	2,80	2,86
26	1,59	1,89	2,19	2,48	2,74	2,87	2,99	3,11	3,23
27	1,69	1,99	2,30	2,65	2,97	3,12	3,27	3,42	3,57
28	1,80	2,09	2,44	2,88	3,20	3,34	3,48	3,73	3,87
29	1,90	2,19	2,62	3,08	3,44	3,64	3,84	4,04	4,24
30	2,00	2,29	2,70	3,17	3,67	3,90	4,13	4,35	4,58

между всеми кажущимися константами диссоциации и соответствующими термодинамическими константами диссоциации. Сравнение кажущихся констант диссоциации дает представление о величине ионного комплексообразования разновидностей ионов фосфата в морской воде. Подобные значения K_1' для искусственной морской воды, а также величина, вычисленная для случая, когда комплексообразование не происходит, свидетельствуют об отсутствии комплексообразования $H_2PO_4^-$. Сравнение K_2' для случая отсутствия комплексообразования и для раствора хлорида натрия показывает значительно бо́льшую способность к комплексообразованию у HPO_4^{2-}, чем у $H_2PO_4^-$, а подобное сравнение K_3' подтверждает очень большую величину комплексообразования PO_4^{3-}. По оценкам Кестера и Питковича [17], из ионов HPO_4^{2-} 56% свободны, а из ионов PO_4^{3-} свободны только 0,4%.

В табл. 3–5 для некоторого диапазона солености и температур представлены K_1', K_2' и K_3' в морской воде, измеренные Кестером и Питковичем [17].

Распределение разновидностей ионов

Распределение разновидностей фосфатных ионов в морской воде пока еще нельзя определять точно, но представленные данные дают возможность приблизительно оценивать это распределение. Например, мы используем следующие параметры для морской воды:

pH 8,0
Соленость 33‰
Температура 20 °C
Давление 1 атм
$\Sigma[P]_T$ 2,3 мкг·атом/л.

Принимая величины кажущихся констант диссоциации (K_1', K_2', K_3') приведенные в табл. 2, и pH 8, уравнения для кажущихся констант диссоциации [(1б), (2б) и (3б)] можно выразить следующим образом:

$$\frac{[H_2PO_4^-]_T}{[H_3PO_4]_T} = \frac{10^{-1,63}}{10^{-8}} = 2,3 \cdot 10^6 . \qquad (1в)$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]_T}{[H_2PO_4^-]_T} = \frac{10^{-6,06}}{10^{-8,0}} = 87, \qquad (2в)$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]_T}{[HPO_4^{2-}]_T} = \frac{10^{-8,86}}{10^{-8,0}} = 0,14 . \qquad (3в)$$

Уравнение (1в) показывает, что количество недиссоциированных H_3PO_4 ничтожно по сравнению с $H_2PO_4^-$; из уравнения (2в) следует,

что HPO_4^{2-} в 87 раз больше, чем $H_2PO_4^-$, а из уравнения (3в) видно, что HPO_4^{2-} в 7,2 раза больше, чем PO_4^{3-}. Эти уравнения свидетельствуют о том, что HPO_4^{2-}, характеризующийся указанными выше параметрами, представляет собой главный ион фосфата в морской воде. Как будет показано ниже, он сохраняет это очевидное преобладание, даже если учитывать влияние ионного комплексообразования.

Распределение ионов фосфата, выраженное их концентрациями, вычислено из указанных выше уравнений и уравнения баланса масс:

$$\Sigma[P]_T = [PO_4^{3-}]_T + [HPO_4^{2-}]_T + [H_2PO_4^-]_T + [H_3PO_4]_T, \qquad (4)$$

где $\Sigma[P]$ – валовая концентрация фосфора в морской воде, равная в данном случае 2,3 мкг·атом/л. Так как количество H_3PO_4 ничтожно, используются только уравнения (2в), (3в) и (4), а последний член уравнения (4) опускается. Совместное решение уравнений с представленными выше величинами дает концентрации (валовые) отдельных разновидностей ионов, которые приведены в табл. 6.

Таблица 6

Распределение фосфатных ионов

Ион	Концентрация мкг·атом Р/л	
	общее количество ионов	количество "свободных" ионов
H_3PO_4	Ничтожное	–
$H_2PO_4^-$	0,023	0,023
HPO_4^{2-}	2,0	1,1
PO_4^{3-}	0,276	0,001
$\Sigma[P]$	2,3	

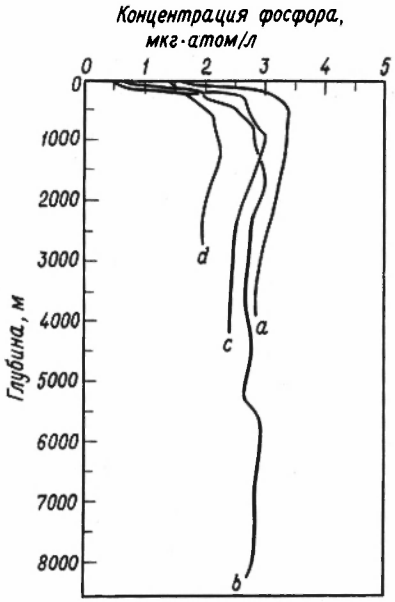
Кестер и Питкович [17] установили, что среди разновидностей фосфатных ионов PO_4^{3-} имеет самую большую величину ионного комплексообразования и что эта величина уменьшается с понижением ионного заряда. По их оценкам, только 0,4% PO_4^{3-} свободно, тогда как для HPO_4^{2-} свободно 56% ионов. Их данные свидетельствуют о том, что, по-видимому, большинство ионов $H_2PO_4^-$ свободно, но они не смогли оценить количество. Исходя из этих процентных соотношений, в табл. 6 приведены концентрации ионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}, которые считаются свободными. Хотя количество ионных комплексов для двух разновидностей ионов фосфата велико, HPO_4^{2-}, несомненно, представляет собой главный ион фосфата в морской воде.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ОКЕАНАХ

Среднее содержание неорганического фосфора в морской воде составляет около 2,3 мкг·атом/л и изменяется от 0 в некоторых поверхностных водах до 12 мкг·атом/л в районе Андаманских островов в Бенгальском заливе [24]. Обычный диапазон содержаний – от нескольких десятых долей до 3,5 мкг·атом/л. Другие высокие концентрации (5,2 и 4,4) были установлены в природных водах бассейнов Санта-Моника и Санта-Барбара соответственно [29]. Многие пробы глубинных вод Черного моря содержат до 7,5 мкг·атом/л фосфора, [37].

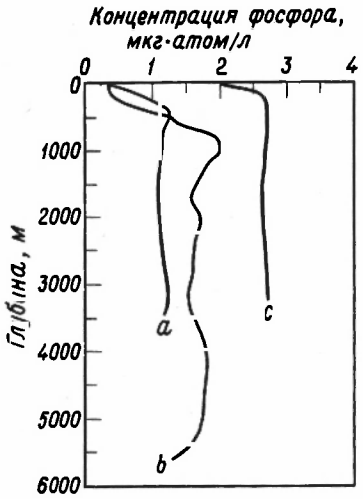
Высокие концентрации фосфора вокруг Андаманских островов заслуживают особого внимания, так как они связаны с молочно-белой мутностью воды, которая может быть обусловлена осаждением фосфата [24]. Осадок состоит не из карбоната, но и фосфат в нем не был установлен. Если бы осаждался фосфат, то установленные здесь концентрации фосфора были бы первым природным наблюдением предельной концентрации фосфора в морской воде. Редди и др. [24] указывают также, что в районе Андаманских островов установлена самая высокая продукция фитопланктона, которая, как полагают, обусловлена высокими концентрациями фосфора.

Содержание фосфора в океанах в целом можно охарактеризовать распределением этого элемента по вертикальным профилям. Типичный профиль показывает минимальную концентрацию на поверхности, быстрое возрастание концентрации до максимума, отмечаемого обычно на глубине около 1000 м, и затем небольшое понижение концентрации, которая с возрастанием глубины изменяется незначительно. Примеры вертикальных профилей для различных частей океанов и морей демонстрируются на фиг. 1 – 3, а данные приведены в табл. 7 – 9. Формы профилей отражают в общих чертах роль, которую играет фосфор в жизненном цикле. В маломощном поверхностном слое происходит фотосинтез. Этот слой является зоной потребления фосфора. Ниже расположена зона быстрой регенерации фосфора, где достигаются максимальные содержания. Именно здесь фосфор возвращается в раствор после растворения и окисления органических экскрементов и мертвых организмов. Ниже слоя с максимальным содержанием находится глубинная зона, которая также принимает участие в жизненном цикле фосфора, но в течение более продолжительного отрезка времени, чем верхние зоны. Глубинная зона получает регенерированный фосфор из органического вещества, которое проходит через зону максимальных содержаний фосфора и представляет собой большой резервуар фосфора, выносимого на поверхность для повторного использования в жизненном цикле в результате действия процессов перемешивания в океанах.



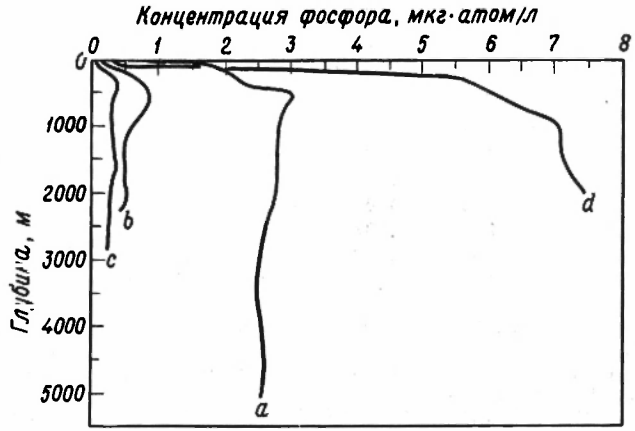
Фиг. 1. Вертикальные профили распределения фосфора в Тихом океане.

Кривые, обозначенные буквами, соответствуют данным, приведенным в табл. 7.



Фиг. 2. Вертикальные профили распределения фосфора в Атлантическом океане.

Кривые, обозначенные буквами, соответствуют данным, приведенным в табл. 8.



Фиг. 3. Вертикальные профили распределения фосфора в Индийском океане, а также в Красном, Средиземном и Черном морях.

Кривые, обозначенные буквами, соответствуют данным, приведенным в табл. 9

Таблица 7

Вертикальное распределение фосфора в Тихом океане

a		*b*		*c*		*d*	
Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л
0	1,41	0	0,19	0	0,49	0	1,27
10	1,46	24	0,19	10	0,49	9	1,27
19	1,44	48	0,35	33	0,44	18	1,24
29	1,52	72	0,45	53	0,44	27	1,24
49	1,61	95	0,93	86	0,46	45	1,24
73	1,77	143	1,64	129	0,57	68	1,34
97	1,83	197	1,94	149	0,72	90	1,38
146	2,90	247	1,90	168	0,91	112	1,67
192	2,93	294	1,94	191	1,34	134	1,61
288	3,18	297	1,87	212	1,48	179	1,53
482	3,38	387	2,36	259	2,15	224	1,68
720	3,35	480	2,54	316	2,67	269	1,68
954	3,32	493	2,39	421	2,64	350	1,86
1430	3,30	589	2,58	525	2,66	526	2,03
1911	3,21	780	2,81	630	2,61	701	2,18
2366	3,10	971	2,81	735	2,82	876	2,15
2392	3,07	1410	2,96	840	2,98	1052	2,25
2856	2,96	1895	2,96	946	2,94	1316	2,25
2861	3,00	2380	2,74	1052	2,93	1766	2,09
3347	2,85	2865	2,78	1262	2,91	2228	2,00
3352	2,89	3350	2,71	1574	2,85	2702	2,00
3837	2,89	3835	2,71	1882	2,76		
3842	2,85	4320	2,81	2212	2,58		
		4805	2,78	2679	2,49		
		5290	2,64	3020	2,48		
		5771	2,94	3306	2,48		
		6252	2,94	3881	2,46		
		6733	2,87	4173	2,46		
		7214	2,87				
		7695	2,87				
		8175	2,78				

a. Северная часть Тихого океана, 50°58' с.ш., 145°29' з.д. Сентябрь. Станция 110-61.

b. Северная часть Тихого океана. Трог Минданао. 5°23' с.ш., 127°48' в.д. Январь. Станция 162. Брюно и др. [5].

c. Южная часть Тихого океана. 23°45' ю.ш., 81°7 з.д. Ноябрь. Станция 37. Институт Скриппса, Калифорнийский университет [33].

d. Южная часть Тихого океана. 57°22,3' ю.ш., 170°52,2' з.д. Январь. Станция UmA-266. Ишино и др. [16].

Таблица 8

Вертикальное распределение фосфора в Атлантическом океане

a		*b*		*c*	
Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л
6	0,26	1	0,35	0	2,0
53	0,59	50	0,25	20	2,1
102	0,74	100	0,35	40	2,0
199	0,88	199	0,40	60	2,4
296	1,05	299	0,65	80	2,4
393	1,22	398	1,00	100	2,5
490	1,23	498	1,30	150	2,7
587	1,22	597	1,35	200	2,7
685	1,12	697	1,70	400	2,7
782	1,17	796	2,05	800	2,7
878	1,09	896	2,05	1500	2,6
976	1,14	995	2,05	2500	2,7
1073	1,14	1194	1,80	3200	2,7
1268	1,12	1393	1,70		
1351	1,05	1667	1,55		
1549	1,10	1966	1,70		
1746	1,06	2365	1,60		
1944	1,09	2764	1,60		
2242	1,05	3164	1,50		
2540	1,14	3563	1,65		
2838	1,14	3962	1,80		
3136	1,22	4361	1,80		
3434	1,15	4760	1,75		
		5160	1,70		
		5559	1,25		

a. Северная часть Атлантического океана, 53°15' с.ш., 24°58' з.д. Август. Станция 3854. Уортингтон [44].

b. Северная часть Атлантического океана, 24°31' с.ш., 31°38' з.д. Октябрь. Станция 3599. Уортингтон [43].

c. Южная часть Атлантического океана, 57°36' ю.ш., 30° з.д. Апрель — июнь. Харви [14].

Таблица 9

Вертикальное распределение фосфора в Индийском океане, Красном, Средиземном и Черном морях.

a		*b*		*c*		*d*	
Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л	Глубина, м	P, мкг × × атом/л
0	0,29	1	0,07	1	0,04	10	0,12
23	0,26	25	0,07	97	0,11	50	0,65
45	0,36	49	0,13	194	0,29	100	1,03
68	0,61	98	0,52	290	0,32	150	3,42
90	1,26	197	0,30	387	0,38	200	4,33
134	1,94	295	0,73	484	0,41	300	5,55
183	2,07	590	0,90	600	0,28	500	6,07
282	2,10	984	0,68	800	0,31	1000	7,00
380	2,20	1251	0,56	999	0,34	1500	7,17
479	2,36	1448	0,51	1195	0,37	1750	7,30
577	3,00	1646	0,54	1393	0,40	1930	7,46
772	2,87	1843	0,52	1588	0,42	2050	
968	2,87	2040	0,60	1746	0,31		
1539	2,81	2139	0,57	1945	0,32		
2019	2,81	2188	0,52	2141	0,30		
2499	2,71	2218	0,57	2338	0,30		
3458	2,55	2227	0,51	2537	0,27		
4418	2,65	2237	0,46	2732	0,27		
4956	2,55						
4985	2,55						

a. Индийский океан, 4°47' ю.ш., 88°18' в.д. Март. Станция 205. Брюно и др. [5].

b. Красное море, 25°21,7' с.ш., 36°6,5' в.д. Июнь. Станция 5644. Ньюманн и Денсмор [21].

c. Средиземное море, 38°45,7' с.ш., 6°54' в.д. Июль. Станция 5653. Ньюманн и Денсмор [21].

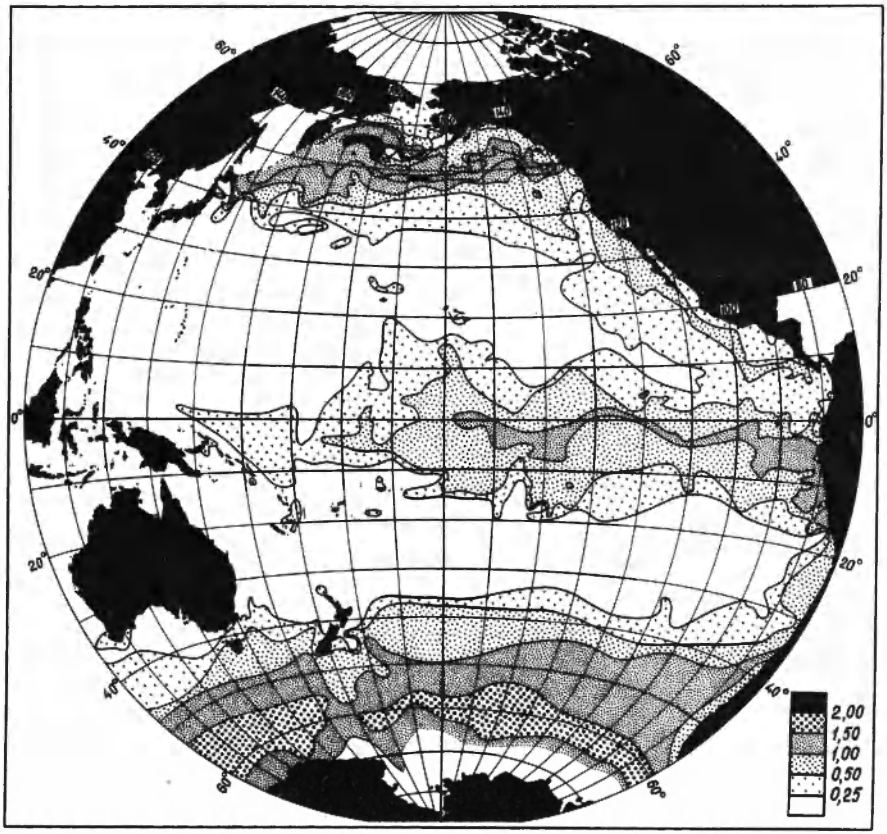
d. Черное море. Среднее по данным 11 станций. Август — сентябрь. Скопинцев и др. [37].

Фосфор в поверхностных водах

Содержание фосфора в поверхностных водах изменяется от сезона к сезону на большей части акватории океанов. При благоприятных условиях роста организмов содержание фосфора в водах зоны фотосинтеза понижается. В периоды, неблагоприятные для роста организмов, происходит повышение содержания фосфора, вызванное диффузией и перемешиванием вод течениями. Грэм и Моберг [12] сообщают, что в водах середины северной части Атлантического океана концентрация 0,61 мкг·атом P/л, замеренная в мае, понизилась до 0,12 мкг·атом P/л в августе. Существенно то, что весь фосфор может

быть потреблен к концу сезона роста организмов. Очень высокие концентрации фосфора в поверхностных водах, до 2,5 мкг·атом/л [1], обусловливают большую продукцию фитопланктона в морях, расположенных вокруг Антарктики, но здесь никогда не отмечалась концентрация ниже приблизительно 0,5 мкг·атом/л [8]. Тропическим районам океанов обычно не свойственны диапазоны концентраций, наблюдаемые в более высоких широтах.

Районы подъема глубинных вод (абвеллинга) характеризуются постоянным привносом фосфора на поверхность и поэтому являются главными районами высокой органической продуктивности океанов. Они расположены в местах значительных дивергенций океанических



Фиг. 4. Распределение фосфора (в мкг·атом/л) в поверхностных водах Тихого океана.
Из работы Рейда [27, стр. 293].

течений, главным образом вдоль западных побережий континентов на субтропических широтах, например вдоль побережий Перу, Калифорнии, северо-западного и юго-западного побережий Африки. Подъем глубинных вод вдоль побережий Аравии и Сомали имеет сезонный характер и связан с муссонами. В большом масштабе абвеллинги происходят вокруг Антарктиды, особенно в южной части Атлантического океана [41]. Дивергенции, которые имеют место между северным и южным экваториальными течениями и экваториальным контртечением в Тихом океане, также обусловливают проявления глубинных подтоков и характерны для районов с высокой продуктивностью [41]. Концентрация фосфора в зонах абвеллингов достигает 2 мкг·атом/л в районах, расположенных вдоль побережья Перу [6], и, как было отмечено выше, 2,5 мкг·атом/л в районе Антарктиды.

Из диаграммы концентраций фосфора в поверхностных водах Тихого океана (фиг. 4) видно, что высокие концентрации свойственны районам с горизонтальной дивергенцией течений и низкие концентрации — районам с конвергенцией течений [27]. По оценке Ритера [32], основные районы глубинного подъема воды охватывают всего лишь 0,1% поверхности Мирового океана, но в них самая высокая средняя первичная органическая продуктивность и они дают около половины мирового улова рыбы.

Концентрация фосфора в Саргассовом море оказалась необычно низкой. По данным Грэма и Моберга [12, стр. 13], как зимой, так и летом концентрация фосфора в поверхностных водах здесь ниже 0,1 мкг·атом/л. Это район конвергенции течений и погружения вод.

Зона максимального содержания фосфора

Поскольку фосфор извлекается из морской воды в поверхностной зоне фотосинтеза, значительная часть его возвращается или регенерируется в залегающих ниже слоях воды, которые характеризуются максимальными концентрациями по сравнению с другими частями вертикального профиля. Максимальные концентрации в общем обусловлены растворением и окислением мертвых организмов, погружающихся на глубину из поверхностного слоя. В районе Антарктиды Клоувз [8] установил максимальную концентрацию фосфора там, где отмечалось максимальное разложение зоопланктона. Минимум содержания кислорода обычно приблизительно соответствует максимуму содержания фосфора [26]. Максимальные концентрации обычны на глубинах 250 — 2000 м [12, 41, 2, 1], но чаще зона максимальной концентрации расположена на глубине около 1000 м. В экваториальных районах зоны максимальных концентраций расположены на меньших глуби-

нах по сравнению с районами средних широт. В районах высоких широт они могут быть выражены не столь отчетливо в зимнее время, когда вертикальные движения невелики.

Содержание фосфора в глубинной зоне и сравнение океанов

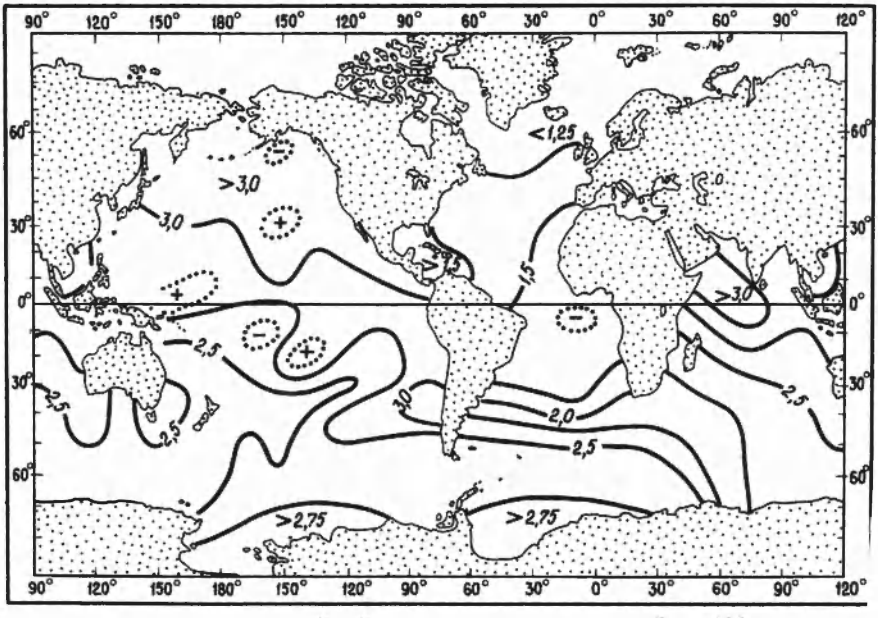
Ниже зоны максимума, расположенной обычно на глубине около 1000 м, содержание фосфора изменяется мало, незначительно понижаясь в большинстве профилей и варьируя вследствие специфических особенностей некоторых глубинных слоев или течений морской воды. Так как глубинные зоны составляют бо́льшую часть всей массы океанической воды и в ней не отмечаются резкие вертикальные и латеральные вариации содержаний фосфора, характерные для верхних слоев, то содержания фосфора в глубинных водах используются для установления региональных тенденций в распределении концентраций фосфора и сравнения этих концентраций в основных океанах и морях.

Сравнивая концентрации фосфора в водах Тихого океана и в северной части Атлантического океана на глубине 2000 м, Грэм и Моберг [12] обнаружили, что в 117 точках Тихого океана средняя концентрация составляет 2,5 мкг·атом/л, а в 22 точках в северной части Атлантического океана — 1,1 мкг·атом/л. По другим данным этих авторов, концентрация фосфора в Северном Ледовитом океане так же низка, как и в северной части Атлантического океана, — на всех глубинах почти везде она ниже 1 мкг·атом/л.

Редфилд [25] показал распределение фосфора в Мировом океане на глубине 2000 м. Эти данные приведены здесь на фиг. 5, которая иллюстрирует аномально низкие концентрации фосфора в северной части Атлантического океана и смежном с ним Северным Ледовитом океане по сравнению с другими океанами и морями мира. Распределение фосфора во всем Атлантическом океане позволяет выявить циркуляцию, которая обусловливает перемещение глубинных антарктических вод на север через экватор в северную часть Атлантического океане. Поскольку в арктических водах, текущих на юг в северную часть Атлантического океана, содержание фосфора невелико, здесь нет градиента концентрации, подобного градиенту в южной части Атлантического океана, и поэтому воды северной части Атлантического океана бедны фосфором. Океаны, простирающиеся к югу от экватора, образуют вокруг Антарктиды общее море с высокой концентрацией фосфора. Такая же высокая концентрация в южной части Тихого океана, южной части Атлантического океана и Индийском океане обусловлена этим общим источником.

Из всех океанов северная часть Тихого океана наиболее богата фосфором, и эта особенность свойственна самим водам этой части Тихого океана, так как водообмен с южной частью Тихого океана незначителен, а связь с Северным Ледовитым океаном ограничена. Так же как и в северной части Тихого океана, в северной части Индийского океана установлены высокие концентрации фосфора. Эта особенность обусловлена, очевидно, факторами локального происхождения.

Средиземное и Красное моря характеризуются низкими концентрациями фосфора, составляющими обычно менее 1 мкг·атом/л [2, 14, 21, 22]. В оба эти моря втекают воды с низкими содержаниями фосфора. Поверхностные воды, обедненные фосфором, попадают в Средиземное море через Гибралтар, а в Красное море – через Баб-Эль-Мандебский пролив. Обратные потоки, вытекающие из этих морей в океаны,



Фиг. 5. Распределение фосфора в океанах мира на глубине 2000 м. *Контурные интервалы проведены через 0,25 мкг атом/л. По Редфилду [25, стр. 209].*

проходят проливы по дну и под потоками привносимых вод. Воды этих обратных потоков более плотные и концентрированные в результате испарения; они богаче фосфором, чем втекающие воды. Это обусловливает постоянное обеднение или, по крайней мере, поддержание низких содержаний фосфора в большей части этих морей.

В Черном море другие факторы приводят к обогащению глубинных вод фосфором. Высокие концентрации фосфора здесь вызваны застойными условиями, генерацией сероводорода и более низкими значениями pH по сравнению с обычной морской водой.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ФОСФОРА С ДРУГИМИ ПИТАТЕЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Для роста морских организмов необходимы многие элементы. Главные питательные вещества – фосфор, азот, углерод, кислород и сера. Однако лишь количества фосфора и азота, по-видимому, ограничивают развитие органических форм [25]. Остальные элементы присутствуют в избытке. Редфилд [25] считает, что относительное постоянство атомного отношения азота к фосфору, равного приблизительно 15, имеет особое значение. Хотя наблюдаемые отношения в некоторых морях и частях главных океанов сильно изменяются (от 1,2 до 30,2 [1]), Редфилд полагает, что величина этого отношения 15 характерна для океанов в целом, и небольшой диапазон изменений – от 12 до 19, установленный Чоу и Мантила [6] для глубинных вод океана на глубине 2000 – 7000 м, подтверждает эту точку зрения. Исходя из многих величин концентраций фосфора и азота в водах Тихого океана, Чоу и Мантила установили линейную корреляцию между этими компонентами и построили график зависимости в единицах мкг·атом/л, выраженный линией $N = [(17{,}5 \pm 4{,}0)P] - 6{,}5$. Это уравнение хорошо согласуется с уравнением Стефансона и Ричардса [40] $N = 15{,}82P - 9{,}95$, рассчитанным из величин концентраций в водах Тихого океана вдоль побережья штатов Вашингтон и Орегон.

Для кремния характерны сезонные изменения концентраций в поверхностных водах, подобные тем, которые наблюдаются для фосфора и азота [41]. Однако кремний потребляется не всеми организмами, он используется главным образом диатомовыми водорослями. Вертикальное распределение кремния существенно отличается от распределения фосфора [12]. По сравнению с фосфором концентрация кремния повышается с глубиной менее резко и продолжает возрастать на значительно большей глубине. Чоу и Мантила [6] установили, что в глубинной зоне 2000 – 6000 м атомное отношение кремния к фосфору изменяется в диапазоне 55 – 65 в водах Тихого океане, 40 – 50 в водах Индийского океана и 20 – 40 в водах Атлантического океана.

Содержание двуокими углерода и кислорода в морской воде связано с концентрацией фосфора. Взаимоотношения общего характера заключаются в том, что двуокись углерода и фосфор потребляются фитопланктоном в близповерхностной зоне фотосинтеза, а кислород

высвобождается [36]. Ниже этой зоны происходит обратный процесс. Кислород используется при окислении мертвых организмов, двуокись углерода регенерируется, а фосфор высвобождается в процессе разложения. В вертикальном профиле максимум концентрации фосфора соответствует приблизительно высокому валовому содержанию двуокиси углерода и низкому содержанию кислорода. Для некоторых вертикальных профилей Грэм и Моберг [12] установили отчетливо выраженную обратную корреляцию величины pH, которая тесно связана с валовым содержанием двуокиси углерода, с концентрацией фосфора.

Для анаэробных условий Редфилд [25] дает реакцию, которая связывает потребление серы, углерода и кислорода с концентрацией фосфора. Восстановление сульфата на глубине в анаэробных условиях происходит в соответствии со следующим уравнением:

$$SO_4^{2-} + 2C \rightarrow 2CO_2 + S^{2-},$$

где C представляет собой восстановленный углерод в органическом веществе. Разложение органического вещества под действием сульфатвосстанавливающих бактерий, как следует из этой реакции, также высвобождает фосфор. Данные Редфилда по содержаниям фосфора, нанесенным на диаграмму против суммы величин потребления кислорода и сульфата в анаэробных водах Черного моря и впадины Кариако, дают хорошую корреляцию. Поэтому он полагает, что содержание фосфора служит показателем количества разложившегося органического вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong F.A.J.*, "Phosphorus", in Chemical Oceanography, **1**, *Riley J.P., Skirrow G.*, Eds., Academic Press, New York — London, 323 — 364, 1965.
2. *Barnes H.*, "Nutrient Elements", in Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, **1**, Ecology, *Hedgpeth J.W.*, Ed., Geological Society of America Memoir 67, 297 — 344, 1957.
3. *Barth T.F.W.*, Theoretical Petrology, Wiley, New York, 387, 1952.
4. *Broeeker W.S., Gerard R.D., Ewing M., Heezen B.C.*, "Geochemistry and Physics of Ocean Circulation", in Oceanography, *Sears M.*, Ed., American Association for the Advancement of Science, Publ. 67, 301–322, 1961.
5. *Bruneau L., Jerlov N.G., Koczy F.F.*, "Physical and Chemical Methods, Appendix, Table I, Physical and Chemical Data", in Swedish Deep-Sea Expedition Reports, 1947—1948, **3**, No. 4, 99—112, 1953.
6. *Chow T.J., Mantyla A.W.*, "Inorganic Nutrient Anions in Deep Ocean Waters", Nature, **206**, No. 4982, 383—385, 1965.
7. *Chughtai A., Marshall R., Nancollas G.H.*, "Complexes in Calcium Phosphate Solutions", J. Pnys. Chem., **72**, 208—211, 1968.
8. *Clowes A.J.*, "Phosphate and Silicate in the Southern Ocean", Discovery Rep., **19**, 1—120, 1938.

9. *Forchhammer G.*, "On the Composition of Sea Water in the Different Parts of the Ocean", Roy. Soc. London Philos. Trans., **155**, 203–262, 1865.
10. *Garrels R.M., Thompson M.E.*, "A Chemical Model for Sea water at 25°C and One Atmosphere Total Pressure", Am. J. Sci., **260**, 57–66, 1962.
11. *Goldberg E.D., Arrhenius G.O.S.*, "Chemistry of Pacific Pelagic Sediments", Geochim. Cosmochim. Acta, **13**, 153–212, 1958.
12. *Graham H.W., Moberg E.G.*, Chemical Results of the Last Cruise of the Carnegie, Chemistry – 1, Carnegie Institute, Washington, Publ. 562, 1–58, 1944.
13. *Gulbrandsen R.A.*, "Physical and Chemical Factors in the Formation of Marine Apatite", Econ. Geol., **64**, 365–382, 1969.
14. *Harvey H.W.*, The Chemistry and Fertility of Sea Water, Cambridge University Press, New York, 224, 1955.
15. *Horn M.K., Adams J.A.S.*, "Computer-Derived Geochemical Balances and Element Abundances", Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, 279–298, 1966.
16. *Ishino M., Nasu K., Morita Y., Hamada M.*, "Oceanographic Conditions in the West Pacific Southern Ocean in Summer of 1964–1965", Tokyo Univ. J. Fish., **9**, 115–208, 1968.
17. *Kester D.R., Pytkowicz R.M.*, "Determination of the Apparent Dissociation Constants of Phosphoric Acid in Sea Water", Limnol. Oeeanogr., **12**, 243–252, 1967.
18. *Lehr J.R., McClellan G.H., Smith J.P., Frazier A.W.*, "Characterization of Apatites in Commercial Phosphate Rocks", in Phosphates naturels – Phosphates dans l'agriculture, Colloque International sur les Phosphates Mineraux Solides, Toulouse, May 1967, **2**, 27–44, 1968.
19. *McClellan G.H., Lehr J.R.*, "Crystal Chemical Investigation of Natural Apatites", Am. Mineral., **54**, 1374–3191, 1969.
20. *McKelvey V.E., Swanson R.W., Sheldon R.P.*, "The Permian Phosphorite Deposits of Western United States", International Geological Congress, 19 th, Algiers, C.R., Sect. 11, 1952; Part 11, 45–64, 1953.
21. *Neumann A.C., Densmore D.*, Oceanographic Data from Mediterranean Sea, Red Sea, Gulf of Aden, and Indian Ocean, Atlantis Cruise 242 for the International Geophysical Year 1957–1958, Woods Hole Oceanographic Institute, Ref. 60–62, 44, 1959.
22. *Neumann A.C., McGill D.A.*, "Circulation of the Red Sea in Early Summer", Deep-Sea Res **8.**, 223–235, 1962.
23. Norpac Committee, Oceanic Observations of the Pacific, 1955, the Norpac Data, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, Universiry of Tokyo Press, Tokyo, 532, 1960.
24. *Reddy C.V.G., Murty P.S.N., Sankaranarayanan V.N.*, "An Incidence of Very High Phosphate Concentrations in the Waters around Andaman Islands", Curr. Sci., **37**, 17–19, 1968.
25. *Redfield A.C.*, "The Biological Control of Chemical Factors in the Environment", Am. Sci., **46**, 205–211, 1958.
26. *Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A.*, "The Influence of Organisms on the Composition of Sea-Water", in The Sea, *Hill M.N.*, Ed., Intersience, New York, 26–77, 1963.
27. *Reid J.L., Jr.*, "On Circulation, Phosphate-Phosphorus Content, and Zooplankton Volumes in the Upper Part of the Pacific Ocean", Limnol. Oceanogr., **7**, 287–306, 1962.
28. *Riley J.P.*, "Analytical Chemistry of Sea Water", in Chemical Oceanography, **2**, *Riley J.P., Skirrow G.*, Eds., Academic Press, New York – London, 295–424, 1965.

29. *Rittenberg S.C., Emery K.O., Orr W.L.*, "Regeneration of Nutrients in Sediments of Marine Basins", Deep-Sea Res., **3**, 23–45, 1955.
30. *Roberson C.E.*, "Solubility Implications of Apatite in Sea Water", in Geological Survey Research 1966, U.S. Geological Survey Prof. Paper 550-D, D178-D185, 1966.
31. *Robinson R.A., Stokes R.H.*, Electrolyte Solutions, Butterworth, London, 571, 1968.
32. *Ryther J.H.*, "Photosynthesis and Fish Production in the Sea", Science, **166**, No. 3901, 72–76, 1969.
33. Scripps Institution of Oceanography, Preliminary Report, Step-I Expedition, Sept. 15 to Dec. 14, 1960 Part I, Physical and Chemical Data, SIO Ref. 61–69, University of Calif., La Jolla, 47, 1961.
34. *Schmidt C.*, "Hydrologische Untersuchungen", Mélanges Phys. Chim., **10**, Part 3, 525–628, 1878.
35. *Sillen L.G., Martell A.E.*, Stability Constans of Metal-Ion Complexes, Chemical Society of London, Special Publ. 17, 754, 1964.
36. *Skirrow G.*, "The Dissolved Gases – Carbon Dioxide", in Chemical Oceanography, **1**, *Riley J.P., Skirrow G.*, Eds., Academic Press, New York – London, 227–322, 1965.
37. *Skopintsev B.A., Timofeyeva S.N., Danilenko A.F., Sokolova M.V.*, "Organic Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Their Mineralization Products in Black Sea Water", Oceanology, **7**, No. 3, 353–363, 1967.
38. *Смирнов А.И., Ивницкая Р.Б., Залавина Т.П.*, "Экспериментальные данные о возможности химического осаждения фосфатов из морской воды", в кн. "Геология месторождений фосфоритов", М., Госгортехиздат, 1962.
39. *Solórzano L., Strickland J.D.H.*, "Polyphosphate in Sea Water", Limnol. Oceanogr., **13**, 515–518, 1968.
40. *Stefánsson U., Richards F.A.*, "Processes Contributing to the Nutrient Distributions off the Columbia River and Strait of Juan de Fuca", Limnol. Oceanogr., **8**, 394–410, 1963.
41. *Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H.*, The Oceans, Their Physics, Chemistry and General Biology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1087, 1942.
42. *Truesdell A.H., Jones B.F.*, "Ion Association in Natural Brines", Chem. Geol., **4**, 51–62, 1969.
43. *Worthington L.V.*, Oceanographic Data from the R.R.S. Discovery II, International Geophysical Year Cruises 1 and 2, 1957, Natl. Inst. Oceanography, Surrey, England, and Woods Hole Oceanographic Inst., Woods Hole, Mass., W.H.O.I. Ref. No 58 – 30, 84, 1958.
44. *Worthington L.V.*, Oceanographic Data from the R.R.S. Discovery II, International Geophysical Year Cruise 3, 1958, Natl. Inst. Oceanography, Surrey, England, and Woods Hole Oceanographic Inst., Woods Hole, Mass., W.H.O.I. Ref. No. 59–54, 75, 1959.

6

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР

Д.Дж. Фишер

Университет штата Аризона, США

Практически все природные минералы фосфора представляют собой фосфаты с анизодесмической структурой, построенной из тетраэдрических радикалов $(PO_4)^{3-}$. В табл. 1 перечислено 205 минералов-фосфатов и вместе с ними приведен только один фосфид (шрейберзит). Для удобства читателя они расположены в алфавитном порядке. Поскольку такое расположение маскирует существующую тесную связь между группами или сериями изоструктурных или близких по химическому составу минералов, каждый из них, являющийся членом какой-либо группы, имеет определенный номер, единый для каждой группы, и буквенный индекс. 138 минералов объединены в 39 групп (табл. 2), каждая из которых содержит от 2 до 8 минералов. Остальные 67 минералов в группы не входят и снабжены только номерами, без буквенных индексов. Приведены химические формулы всех 206 минералов с указанием их сингонии. Кроме того, в табл. 1 вошли данные (три колонки), которые могут служить указателем при пользовании таблицами в гл. 7.

Какие катионы связываются с радикалом (PO_4) при формировании минералов? Из табл. 3 видно, что таких катионов более 30, не считая водорода, OH и H_2O. Так, например, 95 минералов содержат железо (51 – Fe^{2+} и 44 – Fe^{3+}), 60 – алюминий, 56 – кальций и 45 – марганец. Эти данные основаны на анализе формул минералов, перечисленных в табл. 1. Следует учитывать, что в формулы включены, как правило, только главные катионы. В природе же почти неизвестны фосфаты железа, в которых бы полностью отсутствовал марганец, и практически все фосфаты марганца содержат некоторое количество железа. По мере выветривания железомарганцевых фосфатов в зоне окисления двухвалентное железо в них окисляется до трехвалентного состояния. Двухвалентный марганец может переходить в трехвалентный только в фосфатах, где все железо окислено. Табл. 3 полезна в тех случаях, когда необходимо определить название фосфатного минерала, содержащего данный катион, так как номера, указан-

ные в этой таблице, соответствуют номерам минералов в табл. 1. Она особенно удобна для определения названий минералов, содержащих два или три специфических катиона, так как при этом условии многие номера можно исключить прежде, чем обращаться к табл. 1.

Многие из минералов, указанных в табл. 1, редки и встречаются в очень небольших количествах в единичных месторождениях. Апатит (фторапатит) — главный фосфатный минерал изверженных пород. Карбонатапатит и гидроксилапатит встречаются в осадочных породах как в первичных, так и во вторично обогащенных в результате переотложения. Фосфориты Флориды богаты крандаллитом и миллиситом — минералами, которые до недавнего времени считались такими же редкими, как вавеллит и карбонатный фторапатит. Фосфатные минералы с низким двупреломлением (кроме апатита) обычно очень мелкозернисты и трудно определимы; они перечислены в табл. 4 гл. 7. Дальнейшие исследования могут показать, что некоторые из них, возможно, представляют значительный экономический интерес. Вавеллит, вивианит и даже бирюза являются довольно обычными фосфатными минералами в определенных типах гипергенных месторождений. Но наибольшее число разновидностей фосфатов встречается в пегматитах, где они могут быть первичными (амблигонит, трифилин, аллюодит, лазурит, монацит, ксенотим и др.), более поздними (гидротермальными) или гипергенными. Сведения о геологических условиях нахождения фосфатов приведены в табл. 2 гл. 7.

Таблица 1

Фосфатные минералы

Номер	Название	Состав	Самая сильная линия	Средний показатель преломления	Двупреломление	Сингония[1]
9	Азовскит	$Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_3 \cdot nH_2O$	—	1,758	Следы	М
1a	Аллюодит	$Na_5Ca_2(Mn, Fe^{2+})_9 Fe^{3+}(PO_4)_{12}$	2,72	1,74	0,02	М
2a	Амблигонит	$(Li, Na)Al(PO_4)(F, OH)$	3,158	1,605	0,022	Тр
3	Анапаит	$Ca_2Fe^{2+}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	3,14	1,613	0,047	Тр
4	Андрюсит	$(Cu, Fe)Fe_3^{3+}(PO_4)_3(OH)_2$	3,22	1,820	0,017	Р
5a	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3F$	2,80	1,633	0,003	Г
26b	Арроядит	$Na_2(Fe^{2+}, Mn)_5(PO_4)_4$	3,04	1,669	0,010	М
6	Артурит	$(Cu_2Fe_4)(As, P, S)_4O_{16}(O, OH)_4 \cdot 8H_2O$	4,28	1,78	0,015 ∓	М
69c	Аттаколит	$(Ca, Mn)Al_2[(P, Si)O_4]_2 \cdot (OH)$	3,09	1,664	0,020	Р
8	Аугелит	$Al_2PO_4(OH)_3$	3,34	1,576	0,014	М
10	Бабефит	$BaBePO_4F$	3,19	1,629	0,003	Р
51b	Барбосалит	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$	3,36	1,79+	0,065	М
94c	Бассетит	$Fe(UO_2/PO_4)_2 \cdot 10 - 12H_2O$	—	1,574	0,020	М?
5b	Беловит	$(Sr, TR)_5(PO_4)_3(OH)$	2,90	1,660	0,020	Г
11	Бераунит	$Fe^{2+}Fe_5^{3+}(PO_4)_4(OH)_5 \cdot 6H_2O$	10,37	1,786	0,040	М
73b	Бергенит	$Ba(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$	3,08	1,690	0,038	Р
14	Бериллонит	$NaBePO_4$	2,84	1,558	0,009	М
12	Берлинит	$AlPO_4$	3,37	1,524	0,006	Г
13	Берманит	$Mn^{2+}Mn_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$	9,65	1,729	0,063	М
69b	Бертоссаит	$Li_2CaAl_4(PO_4)_4 \cdot (OH)_4$	3,06	1,636	0,018	Р

Номер	Название	Состав
40b	Беусит	$(Mn, Fe^{2+}, Ca)_3(PO_4)_2$
15	Бёггильдит	$Na_2Sr_2Al_2(PO_4)F_9$
98a	Бирюза	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$
103b	Бобьерит	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
30b	Боливарит	$Al_2PO_4(OH)_3 \cdot 5H_2O$
16	Брадлейит	$Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$
17	Бразилианит	$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$
18a	Брианит	$Na_2MgCa(PO_4)_2$
77b	Броккит	$CaTh(PO_4)_2 \cdot H_2O$
19a	Брушит	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
51f	Без названия	$Fe_3^{2+}Fe^{3+}(PO_4)_3$
105a	Вавелит	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$
96d	Вагнерит	$Mg_2(PO_4)F$
39g	Вайландит	$(Bi, Ca)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$
104a	Вардит	$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4 2H_2O$
99a	Варисцит	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$
19b	Вейншенкит	$(Y, Er)PO_4 \cdot 2H_2O$
43b	Вейриненит	$MnBe(PO_4)OH$
102	Весцелиит	$(Cu, Zn)_3PO_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$

Продолжение табл. 1

	Самая сильная линия	Средний показатель преломления	Двупреломление	Сингония [1]
	3,50	1,703	0,020	М
	3,16	1,466	0,007	М
	3,68	1,62	0,04	Тр
	6,96	1,520	0,033	М
	—	1,506	Следы	—
	3,32	1,525	0,07+	?
	5,05	1,609	0,020	М
	2,63	1,605	0,010	Р
	3,03	1,680	0,015	Г
	7,62	1,546	0,012	М
	3,31	—	—	—
	3,44	1,535	0,025	Р
	2,99	1,572	0,014	М
	2,93	—	—	Г
	4,74	1,588	0,009	Т
	5,37	1,588	0,031	Р
	4,21	1,612	0,040	М
	3,45	1,662	0,027	М
	3,64	1,658	0,055	М

103a	Вивианит	$Fe^{2+}_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	6,70	1,603	0,053	М
48b	Визеит	$NaCa_5Al_{10}Si_3P_5O_{30}(OH)_{18} \cdot 8H_2O$	2,92	1,53	0,00	К
5h	Вилькеит	$Ca_5(PO_4, SO_4, SiO_4)_3(F, O)$	2,80	1,645	0,004	Г
106	Витлокит	$Ca_3(PO_4)_2$	2,85	1,629	0,003	Г
100	Вокеленит	$Pb_9Cu(CrO_4)(PO_4)OH$	3,31	2,22	0,11	М
101a	Вэксит	$Fe^{2+}Al_2(PO_4)_2(OH)_2 8H_2O$	5,45	1,555	0,011	Тр
96e	Вольфеит	$(Fe^{2+}, Mn)_2PO_4(OH)$	2,93	1,742	0,005	М
90d	Вудхаузеит	$CaAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$	2,94	1,636	0,011	Г
43a	Гердерит	$CaBe(PO_4)(OH, F)$	3,14	1,611	0,028	М
95c	Гетеролит	$(Fe^{3+}, Mn^{3+})PO_4$	3,48	1,89	0,05	Р
90c	Гинсдалит	$PbAl_3(PO_4)SO_4(OH)_6$	2,78	1,671	0,018	Г
5f	Гидроксилалатит	$Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH$	2,81	1,651	0,007	Г
94d	Гидроотунит	$H_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	9,03	1,583	0,014	Т
37a	Глокцин	$Ba_2Be_8(PO_4)_4(OH)_8 \cdot H_2O$	10,8	1,567	0,024	—
44a	Голеит	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	9,10	1,598	0,010	Р
38a	Гордонит	$MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$	9,78	1,543	0,024	Тр
39d	Горсейксит	$BaAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$	2,92	1,618	0,007	Г
39a	Гояцит	$SrAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$	2,95	1,63	0,010	Г
40a	Графтонит	$(Fe^{2+}, Mn, Ca)_3(PO_4)_2$	2,88	1,713	0,017	М
41	Грифит	$(Mn, Ca, Na, Fe^{2+})_3(Fe^{3+}, Al)_2[PO_3(OH, F)]_3$	2,74	1,64 ±	0,00	К
45	Гюролит	$(Mn, Fe^{2+})_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	3,14	1,655	0,010	М
73o	Деаиндтит	$Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$	3,07	1,767	0,006	Р
24	Дельвоксит	$Fe^{3+}_4(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$	—	1,72	0,00	—
25	Диадохит	$Fe^{3+}_2(PO_4)(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$	4,35	1,62	0,050	Тр?

Номер	Название	Состав
26a	Диккинсонит	$Na_2(Mn, Fe^{2+})_5(PO_4)_4$
28	Дюмонтит	$Pb_2(UO_2)_2(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$
27	Дюфренит	$CaFe_2^{2+}Fe_{10}^{3+}(PO_4)_8(OH)_{12} \cdot 4H_2O$
47	Исокит	$CaMgPO_4F$
21a	Кальциоферрит	$Ca_2Fe_2^{3+}(PO_4)_3OH \cdot 7H_2O$
20	Какоксенит	$Fe_9^{3+}(PO_4)_4(OH)_{15} \cdot 18H_2O$
5c	Карбонатапатит	$Ca_5(PO_4, CO_3, OH)_3F$
32b	Кассидиит	$Ca_2(Ni, Mg)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
48a	Кегёит	$(Zn, Ca)(AlPH_3)_2O_{12} \cdot 4H_2O$
105b	Кингит	$(AlOH)_3(PO_4)_2 \cdot 9H_2O$
104b	Кирилловит	$NaFe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$
32c	Коллинсит	$Ca_2(Mg, Fe)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
49	Конинкит	$Fe^{3+}PO_4 \cdot 3H_2O$
90b	Коркит	$PbFe_3^{3+}(PO_4)(SO_4)(OH)_6$
23	Корнетит	$Cu_3(PO_4)(OH)_3$
39b	Крандаллит	$CaAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$
76d	Крыжановскит	$Fe_2^{3+}Mn^{2+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot H_2O$
107	Ксантоксенит	$Ca_4Fe_2^{3+}(PO_4)_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$
61c	Ксенотим	$Y(PO_4)$
51a	Лазулит	$(Mg, Fe^{2+})Al_2(PO_4)_2(OH)_2$

Продолжение табл. 1

	Самая сильная линия	Средний показатель преломления	Двупреломление	Сингония[1]
	3,037	1,66	0,014	М
	4,27	1,87	0,05?	М
	3,15	1,84	0,06	М
	3,18	1,601	0,025	М
	5,10?	1,575	0,005+	М
	11,9	1,600	0,08	Г
	2,82	1,628	0,009	Г
	2,70	1,66	0,025	Тр
	3,35	1,53	0,00	К
	9,10	1,514	Следы?	Тр
	8,17	1,804	0,03	Т
	2,69	1,642	0,025	Тр
	9,42	1,660	0,012	Т
	3,03	1,93	Следы	Г
	3,04	1,81	0,055	Р
	2,97	1,619	0,006	Г
	3,14	1,80	0,03	М?
	3,06	1,715	0,020	М?
	3,44	1,720	0,10	Т
	3,07	1,626	0,033	М

76b	Ландезит	$Mn_9^{2+}Fe_3^{3+}(PO_4)_8\cdot(OH)_3\cdot 9H_2O$	3,20	1,728	0,015	Р
50	Лаубманнит	$(Fe^{2+},Mn)_3Fe_8^{3+}(PO_4)_4(OH)_{12}$	5,16	1,847	0,052	Р
38b	Лауэит	$Mn^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2\cdot(OH)_2\cdot 8H_2O$	9,91	1,656	0,097	Тр
52	Лейкофосфит	$K(Fe^{3+},Al)_2(PO_4)_2(OH)\cdot 2H_2O$	6,79	1,721	0,032	М
53	Либетенит	$Cu_2PO_4(OH)$	4,81	1,745	0,086	Р
51c	Липскомбит	$(Fe^{2+},Mn)Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$	3,3	—	—	Т
95d	Литиофилит	$Li(Mn,Fe^{2+})PO_4$	2,53	1,679	0,011	Р
54	Литиофосфат	Li_3PO_4	3,98	1,557	0,017	Р
55a	Лудламит	$Fe_3^{2+}(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	3,93	1,675	0,044	М
39e	Лузунгит	$(Sr,Pb)Fe_3^{3+}H(PO_4)_2(OH)_6$	2,98	1,8 ±	0,035	Г
56	Люнебургит	$Mg_3(PO_4)_2[B(OH)_3]_2\cdot 6H_2O$	—	1,541	0,026	М
96b	Магнезиотриплит	$(Mg,Fe,Mn)_2(PO_4)F$	3,33	1,649	0,020	М
57	Мелковит	$CaFe^{3+}H_6(MoO_4)_4(PO_4)\cdot 6H_2O$	2,92	1,838	Следы	—
32d	Месоелит	$Ca_2(Fe,Mn)(PO_4)_2\cdot 2H_2O$	6,34	1,653	0,040	Тр
58b	Метаанколеит	$K_2(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 6H_2O$	9,92	1,580	0,003	Т
58d	Метабассетит	$Fe^{2+}(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$	4,89	1,61	0,014	М
72b	Метавариоцит	$AlPO_4\cdot 2H_2O$	2,71	1,558	0,031	М
101b	Метавоксит	$Fe^{2+}Al_2(PO_4)_2(OH)_2\cdot 8H_2O$	2,75	1,561	0,027	М
105c	Метакингит	$(AlOH)_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	7,40	—	—	—
58c	Метаотуиит	$(Na_2,Ca,Sr)(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot nH_2O$	8,47	1,604 ±	0,012	Т
58a	Метаторбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$	3,69	1,626	0,002	Т
58e	Метаураноцирцит	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$	8,93	1,622	0,013	Р
83b	Меташодерит	$Al_2(PO_4)(VO_4)\cdot 6H_2O$	7,50	1,604	0,026	М
104c	Миллисит	$Na_2CaAl_{12}(PO_4)_8\cdot 8H_2O$	4,77	1,602	0,018	Т
59	Миниюлит	$KAl_2(PO_4)_2(OH,F)\cdot 4H_2O$	5,60	1,534	0,007	Р

Номер	Название	Состав
60	Митридатит	$Ca_2Fe^{3+}_3(PO_4)_3(OH)_4 \cdot nH_2O$
61a	Монацит	$TR\ PO_4$
62	Монетит	$CaHPO_4$
21b	Монтгомериит	$Ca_2Al_2(PO_4)_3OH \cdot 7H_2O$
2b	Монтебразит	$(Li, Na)\,Al(PO_4)\,(OH\|F)$
63	Мораэзит	$Be_2(PO_4)OH \cdot 4H_2O$
64	Моринит	$NaCa_2Al_2(PO_4)_2(F, OH)_5 \cdot 2H_2O$
2c	Натромонтебразит	$(Na, Li)\,Al(PO_4)(OH, F)$
95e	Натрофилит	$Na(Mn, Fe^{2+})PO_4$
66	Нингиоит	$(Ca,\ TR\ U)PO_4 \cdot H_2O$
67	Ниссонит	$CuMg(PO_4)OH \cdot 2{,}5\,H_2O$
65	Ньюбериит	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
68	Оверит	$Ca_3Al_8(PO_4)_8(OH)_6 \cdot 15\,H_2O$
94b	Отунит	$Ca(UO_2|PO_4)_2 \cdot 10H_2O$
69a	Палермоит	$Li_2SrAl_4(PO_4)_4 \cdot (OH)_4$
18b	Панетит	$NaMgPO_4$
38c	Паравоксит	$Fe^{2+}Al_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
44b	Парагопеит	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
70	Парсонсит	$Pb_2UO_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
5g	Пироморфит	$Pb_5(PO_4)_3 \cdot Cl$
39f	Плюмбогуммит	$PbAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$

Продолжение табл. 1

	Самая сильная линия	Средний показатель преломления	Двупреломление	Сингония[1]
	2,73	1,765	0,01?	М?
	3,09	1,791	0,054	М
	3,38	1,615	0,053	Тр
	5,11	1,578	0,010	М
	3,153	1,613	0,022	Тр
	7,00	1,482	0,028	М
	2,94	1,563	0,014	М
	—	1,603	0,021	Тр
	2,61	1,674	0,013	Р
	3,02	1,61	Следы	Р
	11,14	1,62	0,037	М
	5,34	1,517	0,019	Р
	2,83	1,574	0,012	Р
	10,4	1,577	0,023	Т
	3,09	1,642	0,017	Р
	3,01	1,576	0,012	М
	9,82	1,558	0,019	Тр
	7,56	1,625	0,023	Тр
	4,20	1,85+	0,012	Тр
	2,96	2,06	0,01	Г
	2,97	1,653	0,022	Г

58f	Пржевальскит	$Pb(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	3,61	1,749	0,013	Р
101c	Псевдолаузит	$MnFe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$	9,93	1,650	0,060	М
75	Псевдомалахит	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	4,49	1,835	0,056	М
74	Псевдоотунит	$Ca_2(UO_2)_2(PO_4)_4(H_3O)_4 \cdot 5H_2O$	6,20	1,563	0,029	Г
95f	Пурпурит	$(Mn^{3+}, Fe^{3+})PO_4$	2,95	1,86	0,07	Р
77a	Рабдофанит	$TR(PO_4) \cdot 0,5H_2O$	3,02	1,651	0,049	Г
76a	Реддингит	$(Mn, Fe^{2+})_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	3,20	1,653	0,032	Р
73d	Ренардит	$Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 7H_2O$	7,97	1,733	0,024	Р
86b	Рокбриджеит	$(Fe^{2+}, Mn)Fe_4^{3+}(PO_4)_3(OH)_5$	3,19	1,880	0,022	Р
78	Розеарит	$(Ca, Mn, Fe)BePO_4(OH) \cdot \frac{2}{3}H_2O$	9,59	1,641	0,015	М
94e	Сабугалит	$HAl(UO_2)_4(PO_4)_4 \cdot 16H_2O$	9,61	1,583	0,019	Т
94f	Салеит	$Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	9,85	1,574	0,015	Т
79	Салмонсит	$Mn_9^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_8 \cdot 14H_2O$	9,42	1,660	0,015	М?
80	Самплеит	$NaCaCu_5(PO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$	9,60	1,677	0,050	Р
81	Санхуанит	$Al_2(PO_4)(SO_4)OH \cdot 9H_2O$	10,77	1,49±	0,015+	М?
95g	Саркопсид	$Fe_3^{2+}(PO_4)_2$	3,03	1,728	0,062	М
90a	Сванбергит	$SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$	2,98	1,633	0,014	Г
38d	Сиглонт	$(Fe^{3+}, Fe^{2+})Al_2(PO_4)_2(O, OH) \cdot 8H_2O$	9,69	1,586	0,056	Тр
95h	Сиклерит	$Li_{1-}(Mn^{2+}, Fe^{3+})PO_4$	3,01	1,735	0,030	Р
86	Симанит	$Mn_3^{2+}(PO_4)(BO_3) \cdot 3H_2O$	2,646	1,663	0,025	Р
51d	Скорцалит	$(Fe^{2+}, Mg)Al_2(PO_4)_2 \cdot (OH)_2$	3,24	1,670	0,041	М
88	Спенсерит	$Zn_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$	9,40	1,602	0,020	М
18c	Станфилдит	$Ca_3(Mg_3Fe_2^{3+}Ca)(PO_4)_6$	2,82	1,622	0,012	М
42b	Стеркорит	$Na(NH_4)H(PO_4) \cdot 4H_2O$	6,60	1,442	0,030	Тр
72c	Стерреттит	$ScPO_4 \cdot 2H_2O$	4,88	1,590	0,029	М

Номер	Название	Состав
89	Струвит	$Mg(NH_4)(PO_4)\cdot 6H_2O$
101d	Стюартит	$Mn^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2\cdot 8H_2O$
87	Сузалит	$(Mg, Fe^{2+})_3Al_4(PO_4)_4(OH)_6\cdot 2H_2O$
2d	Таворит	$LiFe^{3+}PO_4(OH)$
91	Таранакит	$K_3Al_5H_6(PO_4)_8\cdot 18H_2O$
92	Тарбуттит	$Zn_2PO_4(OH)$
93	Тинтикит	$Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_3\cdot 3H_2O$
94a	Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 10H_2O$
96a	Триплит	$(Mn, Fe^{2+})_2(PO_4)F$
96c	Триплоидит	$(Mn, Fe^{2+})_2(PO_4)OH$
95a	Трифилин	$Li(Fe^{2+}, Mn)PO_4$
51e	Троллеит	$Al_4(PO_4)_3(OH)_3$
97	Тсумебит	$Pb_2CuPO_4(OH)_3\cdot 3H_2O$
37b	Уралолит	$CaBe_3(PO_4)_2(OH)_2\cdot 4H_2O$
94g	Урамфит	$(NH_4)(UO_2)PO_4\cdot 3H_2O$
94h	Ураноцирцит	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 10H_2O$
32a	Файрфилдит	$Ca_2(Mn, Fe)(PO_4)_2\cdot 2H_2O$
98d	Фаустит	$ZnAl_6(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4H_2O$
31	Фейеит	$MnBe_2Fe_2^{3+}(PO_4)_4\cdot 6H_2O$
5e	Ферморит	$(Ca, Sr)_5[(P, As)O_4]_3(F, OH)$

Продолжение табл. 1

	Самая сильная линия	Средний показатель преломления	Двупреломление	Сингония[1]
	4,26	1,496	0,009	Р
	9,98	1,655	0,069	Тр
	2,69	1,642	0,034	М
	3,05	1,81 ±	?	Тр
	15,5	1,508	0,006	Г
	2,78	1,705	0,053	Тр
	3,91	1,745	?	Р
	10,3	1,592	0,010	Т
	2,86	1,658	0,022	М
	3,04	1,726	0,005	М
	2,53	1,695	0,008	Р
	3,20	1,639	0,024	М?
	4,71	1,920	0,071	М
	3,56	1,525	0,026	М
	3,79	1,585	0,021	Т
	5,10	1,583	0,014	Т
	3,22	1,644	0,018	Тр
	3,68	1,613	0,04	Тр
	5,72	1,631	0,021	Г
	2,86	1,66	Следы	Г

1b	Ферриаллюодит	$Na_2Ca(Mn,Fe^{2+})_4Fe_8^{3+}(PO_4)_{12}$	3,06	1,805	0,06	М
33	Ферринготонит	$Mg_3(PO_4)_2$	3,83	1,544	0,019	М
95b	Феррисиклерит	$Li_1(Fe^{3+},Mn^{2+})PO_4$	2,95	1,778	0,035	Р
1c	Ферроаллюодит	$Na_6Ca(Fe^{2+},Mn)_8Fe_4^{3+}(PO_4)_{12}$	2,71	1,73	0,02	М
34	Филловит	$Na_2(Mn,Fe^{2+},Ca)_8(PO_4)_8\cdot H_2O$	2,81	1,672	0,005	Г
39c	Флоренсит	$CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	2,95	1,695	0,010	Г
35	Флюеллит	$AlPO_4F_2(OH)\cdot 7H_2O$	6,60	1,490	0,032	Р
71	Фосфорросслерит	$MgHPO_4\cdot 7H_2O$	4,22	1,485	0,009	М
72a	Фосфосидерит	$Fe^{3+}PO_4\cdot 2H_2O$	2,78	1,725	0,046	М
76c	Фосфоферрит	$(Fe^{2+},Mn)_3(PO_4)_2\cdot 3H_2O$	3,18	1,680	0,028	Р
55b	Фосфофиллит	$Zn_2F^{2+}(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	2,83	1,614	0,021	М
73a	Фосфуранилит	$Ca(UO_2)_4(PO_4)_2\cdot(OH)_4\cdot 8H_2O$	7,91	1,710	0,042	Р
36a	Фронделит	$(Mn,Fe^{2+})Fe_4^{3+}(PO_4)_3(OH)_5$	3,20	1,860	0,033	Р
98b	Халькосидерит	$CuFe_6^{3+}(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4H_2O$	3,77	1,84	0,069	Тр
42a	Ханнайит[2]	$Mg_3(NH_4)_2H_4(PO_4)_4\cdot 8H_2O$	6,96	1,522	0,035	Тр
46	Хёрлбутит	$CaBe_2(PO_4)_2$	3,67	1,601	0,007	Р
5d	Хлорапатит	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	2,78	1,668	0,001	Г
96f	Цвизелит	$(Fe^{2+},Mn)_2(PO_4)F$	2,87	1,693	0,019	М
98c	Церулеолактит	$CaAl_6(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4H_2O$	3,71	1,562	0,008	Тр
36c	Цинковый рокбриджеит	$ZnFe_4^{3+}(PO_4)_3(OH)_5$	3,31	1,83	0,06	Р
61b	Чералит	$(TR\ Ca,Th)PO_4$	3,07	1,78	0,037	М
22a	Чильдренит	$(Fe^{2+},Mn)AlPO_4(OH)_2\cdot H_2O$	2,81	1,683	0,042	Р
55c	Швитцерит	$Mn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	8,55	1,628	0,030	М
82	Шертелит	$(NH_4)_2MgH_2(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	5,94	1,515	0,015	Р

Продолжение табл. 1

Номер	Название	Состав	Самая сильная линия	Средний показатель преломления	Двупреломление	Сингония[1]
83a	Шодерит	$Al_2(PO_4)(VO_4)\cdot 8H_2O$	7,9	1,548	0,024	М
84	Шольцит	$Zn_2Ca(PO_4)_2\cdot 2H_2O$	8,5	1,593	0,014	Р
85	Шрейберзит[3]	$(Fe,Ni)_3P$	2,19	Непрозрачный		Т
99b	Штренгит	$Fe^{3+}PO_4\cdot 2H_2O$	4,38	1,719	0,030	Р
76e	Штрунцит	$Mn^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2\cdot 8H_2O$	9,02	1,67	0,10	М
30a	Эвансит	$Al_3(PO_4)(OH)_6\cdot 6H_2O$	—	1,485	0,00	—
29	Энглишит	$K_2Ca_4Al_8(PO_4)_8(OH)_{10}\cdot 9H_2O$	9,30	1,572	0,002	М?
22b	Эосфорит	$(Mn, Fe^{2+})AlPO_4(OH)_2\cdot H_2O$	2,83	1,648	0,029	Р

[1]К — кубическая, Г — гексагональная, Т — тетрагональная, Р — ромбическая, М — моноклинная, Тр — триклинная.
[2]В 1971 г. установлено, что минерал представляет собой смесь дитмарита $(NH_4)MgPO_4\cdot H_2O$ и ньюбериита.
[3]Баррингерит — $(Fe,Ni)_2P$; самая сильная линия 2,23; непрозрачный, гексагональный.

Таблица 2

Группы фосфатных минералов

Содержат более двух минералов			Содержат два минерала	
Номер группы	Минерал, по которому названа группа	Число минералов	Номер группы	Минерал, по которому названа группа
1	Аллюодит	3	19	Брушит
2	Амблигонит	4	21	Кальциоферрит
5	Апатит	8	22	Чильдренит
18	Брианит	3	26	Диккинсонит
32	Файрфилдит	4	30	Эвансит
36	Фронделит	3	37	Глюцин
38	Гордонит	4	40	Графтонит
39	Гойяцит	7	42	Ханнайит
51	Лазулит	6	43	Гердерит
55	Лудламит	3	44	Гопеит
58	Метаторбернит	6	48	Когёит
61	Монацит	3	69	Палермоит
72	Фосфосидерит	3	77	Рабдофанит
73	Фосфуранилит	4	83	Шодерит
76	Реддингит	5	99	Варисцит
90	Сванбергит	4	103	Вивианит
94	Торбернит	8		
95	Трифилин	8		32 минерала
96	Триплит	6		
98	Бирюза	4		
101	Воксит	4		
104	Вардит	3		
105	Вавелит	3		
		106 минералов		

Всего 138 минералов

Таблица 3

Катионы в составе фосфатных минералов (исключая H, OH, H_2O)

Катион	Номер минерала в табл. 1*
Al	2a–c, 7, *8*, *12*, 15, 17, 21b, 22a–b, 29, *30a–b*; *35*, 38a. c–d; 39a–d, f–g; 41, 42a; 47, 48a–b; *51a*, d–*e*; 52, 59, 64, 68, 69a–b; *72b*; *81*, *83a–b*; 87, 90a, c–d; 91. 94e; 98a, e–d; *99a*; 101a–b; 104a, c; *105a–c*
As	5e; 6
Ba	10; 37a; 39d; 58e; 73b; 94h
Be	10, 14, 31, 37a–b; 43a–b; 46, *63*, 78
Bi	39g
B	56, 86
Ca	1a–c; 3, *5a*, *c–f*, *h*· 7, 18a, c; *19a;* 21a–b; 27, 29, 32a–d; 34, 37b; 39b, g; 40a–b; 41, 43a; 46, 47, 48a–b; 57, 58c; 60, 61b, *62*, 64, 66, 68, 69b; 73a; 74, 77b; 78, 80, 84, 90d; 94b; 98c; 104c; 105a; *106*, 107

Продолжение табл. 3

Катион	Номер минерала в табл. 1*
C	5c, g; 16
Cl	5d; 80
Cr	100
Cu	4, 6, *23, 53,* 58a; 67, 75, 80, 94a; 97, 98a–b; 100, 102
Fe^{2+}	1, 3, 4, 6, 11, 18c; 22a–b; 26a–b; 27, 32a, c–d; 34, 36a–b; 38c–d; 40a–b; 41, 45, 50, 51a–d, f; *55*a–b; 58d; 76a, c; 78, 85, 87, 94c; 95a, d–e, *g;* 96a–c, e–f; 101a–b; *103a*
Fe^{3+}	1, 2d; 4, *9*, 11, *20*, 21a; *24, 25*, 27, 31, 36a–c; 38b, d; 39e; 41 *49*, 50, 51b–c, f; 52, 57, 60, *72a*; 76b, d–e; 79, 90b; *93*, 95b–c, f, h; 98b; *99b*; 101c–d; 104b; 107
F	2a–c; 5a, c, e, h; 10, 15, 35, 41, 43a; 47, 59, 64, 96a–b, d, f
K	29, 52, 58b; 59, 91
Li	2a–d; *54*, 69a–b; 95a–b, d, h
Mg	16, 18a–c; 32b–c; *33*, 38a; 42a; 47, 51a, d; 56, *65*, 67, *71*, 82, 87, 89, 94f; *96b, d; 103b*
Mn^{2+}	1, 7, 13, 22a–b; 26a–b; 31, 32a, d; 34, 36a–b; 38b; 40a–b; 41, 43b; 45, 50, 51c; *55c*; 76a–e; 78, 79, *86*, 95a–b, d–e, h; 96a–c, e–f; 101c–d
Mn^{3+}	13, 95c, f
Mo	57
Na	1a–c; 2a–c; 14, 15, 16, 17, 18a–b; 26a–b; 34, 41, 42b; 48b; 58c; 64, 80, 95e; 104a–c
NH_4	42a–b; 82, 89, 94g
Ni	32b; 85
Pb	5g; 28, 39e–f; 58f; 70, 73c–d; 90b–c; 97, 100
TR	5b; 19b; 39c; 61a–b; *77a*
Sc	*72c*
Si	5h; 7, 48b
S	5h; 6, 25, 81, 90a–d
Sr	5b, e; 15, 39a, e; 58c; 69a; 90a
Th	61b; 77b
U	28, 58a–f; 66, 70, 73a–d; 74, 94a–*d*–h
V	83a–b
Y	19b; *61c*
Zn	36c; *44a–b*; 48a; 55b; 84, *88*, *92*, 98d; 102

* Курсивом обозначены минералы, содержащие катион только одного металла; в таблицу включены также анионы Cl, F, S.

7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ФОСФОРА

Д. Дж. Фишер

Университет штата Аризона, США

Если известно, что минерал содержит фосфор, то определить его, исходя из современного уровня наших знаний, можно либо рентгеноструктурным анализом порошка (табл. 1), либо нахождением показателей преломления с помощью иммерсионных жидкостей и поляризационного микроскопа (табл. 2).

Химик, используя эти таблицы, должен помнить, что лишь немногие минералы являются чистыми химическими соединениями постоянного состава. Присутствие замещающих компонентов может вызвать изменение интенсивностей, так же как и параметров решетки (табл. 1), а возможно, и явные изменения показателей преломления (табл. 2). Направление таких изменений можно определить, когда имеется серия или группа минералов, содержащая от двух до восьми членов (табл. 2 гл. 6). Так, рассматривая восемь минералов группы трифилина (95a–h) в порядке возрастания показателей преломления n_p, как это сделано в табл. 3, легко обнаружить следующие закономерности. Если отбросить два первых минерала этой группы, становится очевидным, что мы имеем дело с тремя парами минералов, каждая из которых представляет собой серию твердых растворов с разным отношением Fe/Mn. Первая серия (d, a), содержащая двухвалентное железо, имеет "нормальное" содержание лития. По мере увеличения содержания окисного железа уменьшается содержание лития, что проявляется уже во второй серии (h, b). Когда все железо окислено и начинается образование трехвалентного марганца, литий полностью исчезает, в результате появляется третья серия (f, c). Параллельно с этими изменениями увеличиваются показатели преломления, но внутри одной серии значения показателей могут колебаться в пределах указанного интервала; только в исключительных случаях они могут выходить за его границы.

Таблица 1

Данные дифрактограмм порошка фосфатных минералов

Самая сильная линия	Прочие сильные линии		Минерал
2,19	2,11/7	1,97/7	Шрейберзит
2,53	3,01/9	3,47/8	Литиофилит
2,53	3,02/9+	3,49/9	Трифилин
2,61	2,59/10	2,87/9	Натрофилит
2,63	2,73/9	2,68/9	Брианит
2,69	3,04/8	1,67/6	Коллинсит
2,69	3,79/9	5,35/8	Сузалит
2,70	3,03/9+	2,67/8	Кассидиит
2,71	4,25/9	4,58/8	Метаварисцит
2,71	6,25/6	2,53/5	Ферроаллюодит
2,72	3,11/6	6,29/5	Аллюодит
2,73	5,57/8	8,81/7	Митридатит
2,74	1,64/6	3,07/4	Грифит
2,75	4,67/9	4,32/9–	Метавоксит
2,78	2,86/6	1,84/2	Хлорапатит
2,78	2,96/8	5,59/7	Гинсдалит
2,78	4,69/8	4,37/8	Фосфосидерит
2,78	6,12/9	3,70/9	Тарбуттит
2,80	2,70/9	2,24/8	Вилькеит
2,80	2,70/6	2,77/6	Апатит
2,81	2,78/6	2,72/6	Гидроксилапатит
2,81	3,02/7	3,64/7–	Филловит
2,81	5,27/4	2,42/4	Чильдренит
2,82	2,72/9	3,45/7	Карбонатапатит
2,82	3,75/8	2,51/8	Станфилдит
2,83	2,42/6	5,23/5	Эосфорит
2,83	4,40/9	8,84/8	Фосфофиллит
2,83	9,40/8	5,29/6	Оверит
2,84	3,65/9	2,28/7	Бериллонит
2,846	2,51/8	2,29/6	Симанит
2,85	2,58/8	1,71/7	Витлокит
2,86	2,75/6	3,49/5	Ферморит
2,86	3,03/7	3,24/6	Триплит
2,86	3,50/9	2,72/7	Графтонит
2,87	3,06/9	3,26/7	Цвизелит
2,90	3,17/7	2,79/7	Беловит
2,92	1,74/6	3,46/5	Визеит
2,92	3,54/8	8,42/7	Мелковит
2,92	5,66/8	2,17/8	Горсейксит
2,93	3,09/9	3,18/8	Вольфеит
2,93	5,66/7	3,48/5	Вайландит
2,94	1,89/9	2,19/8	Вудхаузеит
2,94	3,47/8	4,70/7	Моринит
2,95	2,45/10	4,37/7	Пурпурит
2,95	2,49/10	5,01/9	Феррисиклерит

Продолжение табл. 1

Самая сильная линия	Прочие сильные линии		Минерал
2,95	5,65/9	2,18/8	Флоренсит
2,95	5,71/7	3,50/7	Гойяцит
2,96	2,99/8	2,07/7	Пироморфит
2,97	2.18/5	5,70/4	Крандаллит
2,97	5,70/8	3,45/6	Плюмбогуммит
2,98	2,22/6	5,74/4	Сванбергит
2,98	5,77/9	3,53/6	Лузунгит
2,99	2,84/10	3,15/9	Вагнерит
3,01	2,53/10	4,32/9	Сикплерит
3,01	2,71/7	5,10/6	Панетит
3,02	2,81/8	2,13/8	Нингиоит
3,02	4,40/8	2,83/8	Рабдофанит
3,03	3,54/8	6,06/5	Саркопсид
3,03	4,37/7	2,83/7	Броккит
3,03	5,86/7	2,24/6	Коркит
3,037	2,71/9	3,21/7	Диккинсонит
3,04	2,72/8	3,22/6	Арроядит
3,04	2,92/10	3,19/8	Триплоидит
3,04	4,29/9	3,17/8	Корнетит
3,05	3,29/9	4,99/5	Таворит
3,06	3,50/8	2,69/8	Ксантоксенит
3,06	2,72/6	6,26/5	Ферриаллюодит
3,06	3,29/7	3,10/7	Бертоссаит
3,07	3,14/9	6,15/7	Лазулит
3,07	3,26/7	2,86/7	Чералит
3,07	3,87/9	4,39/6	Девиндтит
3,08	3,83/7	2,88/7	Бергенит
3,09	2,87/7	3,30/5	Монацит
3,09	3,13/8	4,34/7	Аттаколит
3,09	4,36/7	3,13/6	Палермоит
3,14	1,85/10	1,82/10	Крыжановскит
3,14	2,86/8	2,20/7	Гердерит
3,14	2,87/7	3,72/6	Анапаит
3,14	8,01/7	2,98/7	Гюролит
3,15	12,0/9	5,01/9	Дюфренит
3,153	2,97/9	4,66/8	Мюнтебразит
3,158	4,64/9	2,96/8	Амблигонит
3,16	3,89/8	3,96/7	Бёггильдит
3,18	2,72/8	4,25/7	Фосфоферрит
3,18	3,02/9	2,63/8	Исокит
3,19	2,16/10	1,52/10	Бабефит
3,19	3,39/5	1,59/5	Рокбриджеит
3,20	3,09/8	2,51/5	Троплеит
3,20	3,38/5	1,60/5	Фронделит
3,20	5,05/9	2,75/8	Реддингит
3,20	5,10/8	4,28/8	Ландезит
3,22	2,12/8	5,01/5	Андрюсит

Продолжение табл. 1

Самая сильная линия	Прочие сильные линии		Минерал
3,22	3,01/8	6,33/7	Файрфилдит
3,24	3,20/10	3,14/8	Скорцалит
3,31	1,60/9	3,21/7	Без названия
3,31	3,20/9	1,60/7	Цинковый рокбриджеит
3,31	4,73/7	2,89/6	Вайландит
3,32	2,66/10	2,57/8	Брадлейит
3,33	1,60/6	2,06/6	Липскомбит
3,33	3,14/10	2,97/10	Магнезиотриплит
3,34	3,51/9	4,00/8	Аугелит
3,35	3,13/10	1,92/7	Кегёвит
3,36	3,31/8	4,84/6	Барбосалит
3,37	4,28/3–	1,84/2–	Берлинит
3,38	2,99/9	2,76/8	Монетит
3,44	1,77/8	2,15/7	Ксенотим
3,44	3,26/10	8,58/8	Вавелит
3,45	7,25/9–	2,89/9–	Вейриненит
3,48	4,29/8–	2,73/8–	Гетерозит
3,50	2,86/10	2,71/6	Беусит
3,56	2,65/10	3,07/9	Уралолит
3,61	9,08/9	1,62/6	Пржевальскит
3,64	6,96/4	4,49/3	Весцепиит
3,67	3,03/9	2,78/9	Хёрлбутит
3,68	2,89/8	6,70/7	Фаустит
3,68	2,91/8	6,17/7	Бирюза
3,69	8,66/9	3,24/8	Метаторбернит
3,71	2,88/9	6,81/8	Церулеолактит
3,77	3,39/7	3,02/6	Халькосидерит
3,79	2,23/9	1,70/8	Урамфит
3,83	3,41/10	2,39/8	Феррингтонит
3,91	3,28/9+	3,01/8+	Тинтикит
3,96	2,77/10	2,54/10	Лудламит
3,98	3,79/10–	2,67/8+	Литиофосфат
4,20	3,39/8	3,23/8	Парсонсит
4,21	7,50/9	3,02/9	Вейншенкит
4,22	12,63/9	6,35/8	Фосфорроссперит
4,26	5,60/6	2,92/6–	Струвит
4,27	3,00/9	2,95/9–	Дюмонтит
4,28	4,81/9?	6,97/9?	Артурит
4,35	8,30/9	8,70/8	Диадохит
4,38	5,50/8	3,11/8	Штренгит
4,49	2,39/7	2,44/6	Псевдомалахит
4,71	3,23/10	2,90/9	Тсумебит
4,74	2,99/7	2,59/7	Вардит
4,77	2,98/9	2,81/8	Миллисит
4,81	2,63/10	2,93/8	Либетенит
4,88	4,51/9	2,90/8	Стерреттит

Продолжение табл. 1

Самая сильная линия	Прочие сильные линии		Минерал
4,89	3,46/10	8,59/6	Метабассетит
5,05	2,99/8	2,74	Бразилианит
5,10	2,04/10	10,1/6	Ураноцирцит
5,10?	12,0/9?	2,9/7?	Кальциоферрит
5,11	2,89/9	12,0/8	Монтгомерит
5,16	15,3/9	3,45/7	Лаубманнит
5,34	4,71/6	3,46/4	Ньюбериит
5,37	4,26/10	3,04/10	Варисцит
5,45	5,97/8	4,94/6	Воксит
5,60	3,37/10	6,80/6	Миниюлит
5,72	7,28/9	3,24/6	Фейеит
5,94	2,97/5—	5,21/4	Шертелит
6,20	3,25/10	1,92/9	Псевдоотунит
6,34	3,17/10	3,02/8	Месселит
6,60	2,99/10	4,60/5	Стеркорит
6,60	3,29/8	2,66/8	Флюеллит
6,70	2,97/6	2,70/6	Вивианит
6,79	5,99/7	3,06/7	Лейкофосфит
6,96	2,94/3	8,04/2	Бобьерит
6,96	3,46/5	5,15/3	Ханнайит
7,00	3,28/9	4,24/6	Мораэзит
7,40	5,02/9	3,19/8	Метакингит
7,50	14,9/6	11,1/4	Меташодерит
7,56	2,99/9	4,48/7	Парагопеит
7,62	3,80/3	3,06/1	Брусит
7,9	15,8/4	11,1/2	Шодерит
7,91	3,96/6	3,15/6	Фосфуранилит
7,97	3,99/9	5,83/8	Ренардит
8,17	4,08/8	4,14/8	Кирилловит
8,42	3,77/3	2,98/2	Конинкит
8,47	3,61/9—	2,11/7	Метаотунит
8,50	2,80/6	4,27/4	Шольцит
8,55	2,59/6	7,13/4	Швитцерит
8,92	3,73/7	3,25/6	Метаанколеит
8,93	3,73/8	5,48/7	Метаураноцирцит
9,02	5,32/8	4,35/6	Штрунцит
9,03	3,80/9	3,27/8	Гидроотунит
9,10	3,48/8	4,53/6	Голеит
9,10	3,45/8	3,48/6+	Кингит
9,30	2,86/7	1,72/6	Энглишит
9,40	3,50/6—	2,33/3	Спенсерит
9,42	2,85/10—	3,16/9+	Салмонсит
9,59	5,93/9	3,17/9	Рошерит
9,60	3,04/10	4,30/8	Самплеит
9,61	3,48/5	4,93/4	Сабугалит
9,65	4,82/5	5,09/4	Берманит
9,69	6,46/9	4,86/9	Сиглоит
9,78	3,17/8	2,83/7	Гордонит

Продолжение табл. 1

Самая сильная линия	Прочие сильные линии		Минерал
9,82	6,38/9	4,20/9	Паравоксит
9,85	3,49/9	4,95/8	Салеит
9,91	3,28/9	4,95/8	Лауэит
9,93	5,87/7	3,47/4	Псевдолауэит
9,98	3,93/4	2,99/4	Стюартит
10,3	4,94/9	3,58/9	Торбернит
10,37	3,06/7	4,79/4	Бераунит
10,4	5,19/5	3,58/5—	Отунит
10,77	4,13/6—	5,28/4	Санхуанит
10,8	2,41/10	1,39/9	Глюцин
11,14	2,79/3—	4,37/2	Ниссонит
11,94	22,02/8	3,34/5	Какоксенит
15,5	7,90/8	3,83/8	Таранакит

Все минералы группы трифилина, как показано в табл. 3, ромбические, за исключением саркопсида, который относится к моноклинной сингонии, имеет угол β почти 90°, а размеры элементарной ячейки, сходные с размерами других минералов. Необходимо подчеркнуть, что некоторые группы, приведенные в табл. 2 гл. 6, включают минералы, отнесенные к ним условно. Это область активных исследований, и, без сомнения, в будущем здесь появятся некоторые изменения.

Минералы фосфора, имеющие нулевое или очень низкое двупреломление, перечислены в табл. 4 в порядке увеличения значений показателей преломления; здесь содержатся также некоторые дополнительные оптические характеристики. Раньше в литературе приводились и другие минералы фосфора, изотропные или с низким двупреломлением, однако из-за слишком скудной их характеристики они не включены в таблицу.

При работе с рентгеновскими дифрактограммами порошков или их снимками рекомендуется регистрировать расстояния для всех (до шести) самых сильных линий. Последовательно каждая из них может быть принята за наиболее сильную при сравнении полученных результатов с данными табл. 1. После этого легко определить, согласуются ли с наблюдаемыми две другие сильные линии, указанные в этой же таблице. Такой прием избавляет от необходимости в каждом случае заново перебирать все данные таблицы. В табл. 1 интенсивность наиболее сильных линий обозначается числом 10; следующие

Таблица 2

Оптические и другие физические свойства фосфатных минералов

n_m или n_o	Оптический знак	Сингония	n_p	Двупреломление	n_g	$2V$	Номер	Минерал	Удельный вес	Спайность	Геологические условия нахождения
1,442	+	Тр	1,439		1,469	35	42b	Стеркорит	1,57	–	Осд
1,466	+	М	1,462		1,469	79	15	Бёггильдит	3,66	–	Пгм
1,482	–	М	1,462		1,490	65	63	Мораэзит	1,81	–	Пгм
1,485	–	М	1,477		1,486	38	71	Фосфорроссперит	1,73	–	Гпг
1,485		К		00			30a	Эвансит	1,9	–	Пгм, Гпг
1,490	+	Р	1,478		1,510	Б	35	Флюеллит	2,18	Нс	Пгм
		М?	1,484		1,499+		81	Санхуанит	1,94	–	Гпг
1,496	+	Р	1,495		1,504	37	89	Струвит	1,71	С	Осд
1,506				Сл			30b	Боливарит	2,04	–	Гпг
1,508	–	Г	1,502			0	91	Таранакит	2,12	–	Осд
1,514		Тр		Сл			105b	Кингит	2,2	–	Осд
1,515	+	Р	1,508		1,523	Б	82	Шертелит	1,8	–	Осд
1,517	+	Р	1,514		1,533	45	65	Ньюбериит	2,1	ВС	Гпг
1,520	+	М	1,510		1,543	71	103b	Бобьерит	2,2	ВС	Осд
1,522	–	Тр	1,504		1,539	Б	42a	Ханнайт	1,9	ВС	Осд
1,524	+	Г			1,530	0	12	Берлинит	2,64	–	Гтм
1,525±			1,49		1,56		16	Брадлейит	2,73	–	Осд
1,525	–	М	1,510		1,536	Б	37b	Уралолит	2,1		Гпг
1,53±		К		00			48a	Кёгеит	2,34	–	(Гтм, Гпг)
1,53		К		00			48b	Визеит	2,2	–	Гпг
1,534	+	Р	1,531		1,538	Б	59	Миниюлит	2,45	?	Гпг
1,535	+	Р	1,525		1,550	Б	105a	Вавеллит	2,36	ВС	Гпг(Пгм, Гтм)
1,541	–	М	1,522		1,548	62	56	Люнебургит	2,1	Нс	Осд
1,543	+	Тр	1,534		1,558	75	38a	Гордонит	2,2	ВС	Гпг
1,544	+	М	1,540		1,559	55	33	Феррингтонит	2,80	Я	Мет

n_m или n_o	Оптический знак	Сингония	n_p	Двупреломление	n_g
т 1,546	+	М	1,539		1,551
1,548	+	М	1,542		1,566
1,555	+	Тр	1,551		1,562
1,557	+	Р	1,550		1,567
1,558	+	Тр	1,554		1,573
1,558	+	М	1,551		1,582
1,558	–	М	1,552		1,561
1,56?			1,547–		1,571+
1,561	+	М	1,550		1,577
1,563	–	М	1,551		1,565
1,568	–	Г	1,541		1,570
1,572	–	М?	1,570		1,572
1,572	+	М	1,568		1,582
1,574	–	М?	1,56		1,580
1,574	–	Р	1,568		1,580
1,574	–	Т	1,559		
1,575	–	М	1,570		
1,576	+	М	1,574		1,588
1,576	–	М	1,567		1,579
1,577	–	Т	1,554		1,577
1,578	–	М	1,572		1,582
1,580	–	Т			1,583
1,582	+	Тр	1,580		1,588
1,583	–	Т	1,569		
1,583	–	Т	1,564		
1,583	–	Т	1,574		1,588
1,585	–	Т	1,564		1,585
1,586	+	Тр	1,563		1,619

Продолжение табл. 2

2V	Номер	Минерал	Удельный вес	Спайность	Геологические условия нахождения
86	19a	Брусит	2,3	ВС	Осд
61	83a	Шодерит	1,88	—	Глг
32	101a	Боксит	2,40	—	Глг
69	54	Литиофосфат	2,46		Пгм
Ср	38c	Паравоксит	2,4	ВС	Пгм
62	72b	Метаварисцит	2,5	С	Пгм,Глг,Осд
68	14	Бериллонит	2,8	ВС	Пгм
	37a	Глюцин	2,3	—	Гтм?
Б	101b	Метавоксит	2,34	—	Глг
40	64	Моринит	2,94	С	Пгм
32	74	Псевдоотунит	3,28	ВС	Гтм
М	29	Энглишит	2,65	ВС	Осд
28	96d	Вагнерит	3,15	Нс	Гтм?
62	94c	Бассетит	3,1	ВС	Глг
75	68	Оверит	2,5	ВС	Осд
0	94f	Салеит	3,3	ВС	Глг, Пгм
0?	21a	Кальциоферрит	2,5	ВС	Осд
50	8	Аугелит	2,7	ВС	Пгм, Гтм
51	18b	Панетит	3,0		Мет
20 ±	94b	Отунит	3,15	ВС	Глг
75	21b	Монтгомериит	2,53	ВС	Осд
0	58b	Метаанколеит	3,54	ВС	Пгм
40	98c	Церулеолактит	2,6	—	Глг
0	94d	Гидроотунит	3,4	ВС	Глг
Ср	94e	Сабугалит	3,2	ВС	Глг
70	94h	Ураноцирцит	3,5?	ВС	Глг
0	94g	Урамфит	3,7	С	Глг
76	38d	Сиглоит	2,35	ВС	Глг

1,588	–	P	1,563		1,594	Ср
1, 588	+	T			1,597	0
1,590	–	M	1,572		1,601	60
1,592	–	T	1,582			0
1,593	+	P	1,588		1,602	65
1,598	–	P	1,589		1,599	37
1,600	+	Г			1,680	0
1,601	–	P	1,595		1,602	70
1,601	+	M	1,598		1,623	39
1,602	+	T	1,584			Ср
1,602	–	M	1,586		1,606	49
1,603	+	Тр	1,594		1,615	Б
1,603	+	M	1,580		1,633	83
1,604±	–	T	1,592±			M
1,604	+	M	1,598		1,626	59
1,605	–	Тр	1,591		1,613	Б
1,605	–	P	1,598		1,608	65
1,609	+	M	1,602		1,622	73
1,610	–	M	1,603		1,617	Б
1,611	–	M	1,591		1,619	75
1,612	+	M	1,605		1,645	Ср
1,613	+	Тр	1,602		1,649	54
1,613	+	Тр	1,602		1,624	74
1,613		Тр		0,04		
1,614	–	M	1,595		1,616	45
1,615	–	Тр	1,587		1,640	Б
1,618	+	Г			1,625	0
1,619	+	Г			1,625	0
1,620	–	M	1,584		1,621	19
1,62	+	Тр?	1,618		1,67	M

99a	Варисцит	2,6	С	Гпг
104a	Вардит	2,85	ВС	Пгм, Осд
72c	Стерреттит	2,4	С	Гпг, Осд
94a	Торбернит	3,22	ВС	Пгм, Гпг
84	Шольцит	3,1		Пгм, Гтм?
44a	Голеит	3,1	ВС	Гпг
20	Какоксенит	2,26	—	Пгм, Гпг
46	Херпбутит	2,88	—	Пгм
47	Исокит	3,3	С	Гтм
59	Миллисит	2,85	?	Осд
88	Спенсерит	3,1	ВС	Гпг
2c	Натромонтебразит	3,04	ВС	Пгм
103a	Вивианит	2,7	ВС	Пгм, Гтм, Гпг, Осд
58c	Метаотунит	3,6	ВС	Гпг
83b	Меташодерит			Гпг
2a	Амблигонит	3,08	ВС	Пгм, Гтм
18a	Брианит	3,17		Мет
17	Бразилианит	3,0	С	Пгм
58d	Метабессетит	3,4 +	ВС	Гпг
43a	Гердерит	3,01	Нс	Пгм
19b	Вейншенкит	3,3	ВС	Пгм, Гпг
3	Анапаит	2,81	ВС	Гтм, Осд
2b	Монтебразит	3,06	ВС	Гпг
98d	Фаустит	2,9		
55b	Фосфофиллит	3,1	ВС	Гтм
62	Монетит	2,9	Нс	Осд
39d	Горксейксит	3,1	—	Гпг
39b	Крандаллит	2,78	ВС	Осд
67	Ниссонит	2,73		Гпг
25	Диадохит	2,2	—	Гпг

n_m или n_0	Оптический знак	Сингония	n_p	Двупреломление	n_g	$2V$
1,62	+	Тр	1,61		1,65	40
1,622	—	Р	1,61		1,623	М
1,622	+	М	1,619		1,631	50
1,625	+	Тр	1,614		1,637	Б
1,626	—	М	1,604		1,637	70
1,626	+	Т	1,624			0
1,628	—	Г	1,619			0
1,628	—	М	1,602		1,632	42
1,629	+	Р			1,632	0
1,629	—	Г	1,626			0
1,63	+	Г			1,64	0
1,631	+	Г			1,652	0?
1,633	—	Г	1,629			0
1,633	+	Г			1,647	0
1,636	—	Р	1,624		1,642	53
1,636	+	Г			1,647	20
1,639	—	М?	1,619		1,643	49
1,64 ±		К		00		0
1,64		Р		Сл		
1,641	+	М	1,636		1,651	Б
1,642	+	Тр	1,632		1,657	80
1,642	—	Р	1,627		1,644	20
1,642	—	М	1,618		1,652	68
1,644	+	Тр	1,636		1,654	Б
1,645	—	Г	1,641			0
1,648	—	Р	1,628		1,657	50
1,649	+	М	1,641		1,661	60

Продолжение табл. 2

Номер	Минерал	Удельный вес	Спайность	Геологические условия нахождения
98a	Бирюза	2,8	—	Гпг
58e	Метаураноцирцит	4,1	ВС	Гтм?, Гпг
18c	Станфилдит	3,15		Мет
44b	Парагопеит	3,3	ВС	Пгм-Гпг
51a	Лазулит	3,1	—	Пгм, Гтм
58a	Метаторбернит	3,7	ВС	Пгм, Гтм, Гпг
5c	Карбонатапатит	3,0		Осд
55c	Швитцерит	3,0	ВС	Пгм-Гпг
10	Бабефит	4,3		Гтм
106	Витлокит	3,1	—	Пгм, Осд, Мет
39a	Гойяцит	3,26	ВС	Гпг, Осд
31	Фейеит	2,66	ВС	Пгм
5a	Апатит	3,15	Нс	
90a	Сванбергит	3,2	Я	Мтм, Гпг
69b	Бертоссаит	3,10	С	Пгм
90d	Вудхаузеит	3,0	ВС	Гтм
51e	Троллеит	3,1	Нс	Гпг
41	Грифит	3,4	—	Пгм-Гпг
66	Нингоит			Гтм?
78	Рошерит	2,92	С	Пгм
32c	Колпинсит	3,0	Я	Гпг?
69a	Палермоит	3,2	ВС	Пгм
87	Сузалит	3,1	С	Пгм
32a	Файрфилдит	3,08	ВС	Пгм
5h	Вилкеит	3,1	Нс	Гтм?
22b	Эосфорит	3,06	Нс	Пгм-Гтм
96b	Магнезиотриплит	3,57		

1,650	+	M	1,626		1,686
1,651	–	Г	1,644		
1,653	+	Тр	1,640		1,680
1,653	+	Г			1,675
1,654	+	Г			1,703
1,655	–	M	1,649		1,659
1,655	–	Тр	1,614		1,683
1,656	–	Тр	1,591		1,688
1,656	+	Р	1,651		1,683
1,658	+	M	1,650		1,672
1,658	+	M	1,640		1,695
1,660	–	Г	1,640		
1,660	–	Т	1,648		
1,660	+	M?	1,655		1,670
1,66 ±		Тр	1,647 ±		1,672 ±
1,66	+	M	1,654		1,668
1,66	–	Г		Сл	
1,662	–	M	1,640		1,667
1,663	–	Р	1,640		1,665
1,664	+	Р	1,655		1,675
1,6684	–	Г	1,6675		
1,669	–	M	1,663		1,673
1,670	–	M	1,639		1,680
1,67	–	M	1,62		1,72
1,671	+	Г			1,689
1,672	+	Г	1,671		1,676
1,674	+	Р	1,671		1,684
1,675	+	M	1,653		1,697
1,677	–	Р	1,629		1,679
1,679	+	Р	1,676		1,687
1,680	+	Г			1,695
1,680	+	Р	1,672		1,700

80	101c	Псевдолауэит	2,46	—	Пгм-Гтм
0	5f	Гидроксилапатит	3,0	Нс	Гтм, Мтм
Ср	32d	Месселит	3,0	ВС	Пгм, Гпг
0	39f	Плюмбогуммит	4,0	—	Гпг
0	77a	Рабдофанит	4,0	—	Пгм-Гпг
76	45	Гюролит	3,2	С	Пгм-Гпг
77	101d	Стюартит	2,5	—	Пгм-Гпг
Ср	38b	Лауэит	2,5	ВС	Пгм
41	76a	Реддингит	3,0	Нс	Пгм-Гтм
82	96a	Триплит	3,79	С	Пгм-Гтм
71	102	Весцелит	3,5	С?	Гпг
0	5b	Беловит	4,19	Нс	Пгм
М	49	Конинкит	2,40	Я?	Пгм-Гпг
Б	79	Салмонсит	2,88	Я?	Пгм-Гпг
	32b	Кассидиит			Гпг
Б	26a	Диккинсонит	3,4	ВС	Пгм
0	5e	Ферморит	3,52	—	Гпг
46	43b	Вейринент	3,18	ВС	Пгм-Гтм
40	86	Симанит	3,1	Я	Гпг
84	7	Аттаколит	3,23	—	Гтм?
0	5d	Хлорапатит	3,17	Нс	Гтм, Мет
83	26b	Арроядит	3,55	ВС	Пгм
58	51d	Скорцалит	3,4	—	Пгм, Мтм, Гтм
42	76e	Штрунцит	2,5	—	Пгм-Гпг, Осд
0	90c	Гинсдалит	3,65	ВС	Гтм?
30—	34	Филловит	3,4	ВС	Пгм
75	95e	Натрофиллит	3,4	С	Пгм
82	55a	Лудламит	3,2	ВС	Пгм-Гтм
22	80	Самплеит	3,20	ВС	Гтм
63	95d	Литиофиит	3,5	ВС	Пгм
0	77b	Броккит	3,9	—	Гпг
68	76c	Фосфоферрит	3,2	Нс	Пгм-Гтм

n_m или n_0	Оптический знак	Синго-ния	n_p	Двупреломление	n_g	$2V$
1,683	–	Р	1,649		1,691	40
1,690	–	Р	1,660		1,698	45
1,693	+?	М	1,684		1,703	87
1,695	+	Г			1,705	0
1,695	+	Р	1,694		1,702	62
1,703	+	М	1,702		1,722	25
1,705	–	Тр	1,660		1,713	50
1,710	–	Р	1,668		1,710	15
1,713	+	М	1,711		1,728	40
1,715	–	М?	1,704		1,724	Б
1,719	+	Р	1,711		1,741	М
1,720	+	Т			1,820	0
1,72		К				
1,721	+	М	1,707		1,739	84
1,725	–	М	1,692		1,738	62
1,726	+	М	1,725		1,730	Ср
1,728	–	Р	1,720		1,735	Б
1,728	–	М	1,670		1,732	28
1,729	–	М	1,687		1,750	75
1,73		М	1,72		1,74	Б
1,735	–	Р	1,715		1,745	Б
1,736	–	Р	1,715		1,739	41
1,74	+	М	1,73		1,75	Б
1,742	+	М	1,741		1,746	Ср
1,745	–	Р	1,703		1,789	Б
1,745		Р?				

Продолжение табл. 2

Номер	Минерал	Удельный вес	Спайность	Геологические условия нахождения
22a	Чильдренит	3,25	Нс	Пгм-Гтм
73b	Бергенит	4,1	ВС?	Гпг
96f	Цвизелит	3,93	С	Пгм-Гтм
39c	Флоренсит	3,7	С	Пгм, Гтм?, Осд
95a	Трифилин	3,5	ВС	Пгм
40b	Беусит	3,70	С	Пгм
92	Тарбутит	4,1	ВС	Гпг
73a	Фосуранилит	4,1	ВС	Пгм-Гпг
40a	Графтонит	3,7	С	Пгм, Мет
107	Ксантоксенит	3,0	ВС	Пгм-Гтм
99b	Стренгит	2,9	С	Пгм-Гпг
61c	Ксенотим	4,3	ВС	Изв, Пгм, Мтм, Осд
24	Дельвоксит	1,9	—	Гпг
52	Лейкофосфит	2,9		Пгм-Гпг, Осд
72a	Фосфосидерит	2,7	С	Пгм-Гпг
96b	Триплоидит	3,7	С	Пгм
76b	Ландезит	3,0	С	Пгм-Гпг
95g	Саркопсид	3,8	С	Пгм, Мет
13	Берманит	2,85	ВС	Пгм, Гпг
1c	Ферроалюодит	3,6	С	Пгм
95h	Сиклерит	3,3	С	Пгм-Гпг
73d	Ренардит	4,3	ВС	Гпг
1a	Аллюодит	3,58	С	Пгм
96e	Вольфеит	3,8	С	Пгм
53	Либетенит	3,9	—	Гпг
93	Тинтикит	2,8	—	Осд

1,749	—	Р	1,739		1,752
1,758		М		Сл	
1,765 +	—	М?	1,762—		1,770+
1,767	—	Р	1,762		1,768
1,778	—	Р	1,757		1,792
1,78		М		Сл — Ср	
1,780	+	М	1,779		1,816
1,786	+	М	1,775		1,815
1,791	+	М	1,790		1,844
1,79+	+?	М	1,77		1,835
1,8 ±	+?	Г		0,03 — 0,04	
1,80?	+?	М	1,79		1,82
1,804	—	Т	1,773 ±		
1,805	+	М	1,78		1,84
1,81	—	Р	1,765		1,82
1,807	+				
1,820	+	Р	1,813		1,830
1,83	+	Р	1,82		1,88
1,835	—	М	1,789		1,845
1,838				Сл	
1,840	—	Тр	1,775		1,844
1,84	+	М	1,83		1,89
1,847	+	Р	1,840		1,892
1,85+	—	Тр	1,85		1,862
1,86	+	Р	1,85		1,92
1,87	+	М	1,85		1,90
1,880	—	Р	1,860		1,893
1,880	+	Р	1,874		1,896
1,89	—	Р	1,86		1,91
1,920	+	М	1,885		1,956
1,93	—	Г		Сл	
2,06	—	Г	2,05		
2,22	—	М	2,11		2,22

30	58f	Пржевальскит		С	Гпг
Ср	9	Азовскит	2,6	—	Гпг, Осд
	60	Митридатит	2,8±	—	Пгм-Гпг
Ср	73c	Девиндтит	5,0	ВС	Гпг
Ср	95b	Феррисиклерит	3,3	С	Пгм-Гпг
	6	Артурит	3,2		Гпг
18	61b	Чералит	5,3		Пгм-Гпг
Ср/Б	11	Бераунит	2,9	С	Пгм-Гпг
15	61a	Монацит	5,1	С	Изв, Пгм Мтм, Осд
Б	51b	Барбосалит	3,60		Пгм
0	39e	Лузунгит			Пгм
40	76d	Крыжановскит	3,31	С?	Пгм-Гпг
0	104b	Кирилловит	3,08	ВС?	Пгм-Гпг
79	1b	Ферриалюодит	3,6	С	Пгм
	23	Корнетит	4,1	—	Гпг
75	2d	Таворит	3,29		Пгм-Гпг
Б	4	Андрюсит	3,50		Гпг
Ср	36c	Цинковый рокбридж-жеит	3,5	ВС	Пгм-Гпг
50	75	Псевдомалахит	4,2	Я	Гпг
	57	Мелковит	2,97	ВС	Гпг
22	98b	Халькосидерит	3,2	—	Гпг
	27	Дюфренит	3,34	ВС	Гпг
Ср	50	Лаубманит	3,3	Я?	Гпг
	70	Парсонсит	5,7	—	Пгм-Гпг
Ср	95f	Пурпурит	3,3	С	Пгм-Гпг
Б	28	Дюмонтит	5,65		Гпг
Ср	36a	Фронделит	3,4	ВС	Пгм-Гпг
Ср	36b	Рокбриджеит	3,4	ВС	Пгм-Гпг
Б	95c	Гетерозит	3,3	С	Пгм-Гпг
Б	97	Тсумебит	6,1	—	Гпг
0	90b	Коркит	4,3	ВС	Гпг
0	5g	Пироморфит	7,0	Нс	Гпг
0	100	Вокелинит	6,0	—	Гпг

Таблица 3

Минералы группы трифилина

Номер	Минерал	Состав	n_p	n_m	n_g	Самая сильная линия	Прочие сильные линии	
95g	Сарколсид	$Fe_3^{2+}(PO_4)_2$	1,670	1,728	1,732	3,03	3,54/8	6,06/5
95e	Натрофилит	$Na(Mn, Fe^{2+})PO_4$	1,671	1,674	1,684	2,61	2,59/10	2,87/9
95d	Литиофилит	$Li(Mn, Fe^{2+})PO_4$	1,676	1,679	1,687	2,53	3,01/9	3,47/8
95a	Трифилин	$Li(Fe^{2+}, Mn)PO_4$	1,694	1,695	1,702	2,53	3,02/9	3,49/9
95h	Сиклерит	$Li_{1-}(Mn^{2+}, Fe^{3+})PO_4$	1,715	1,735	1,745	3,01	2,53/10	4,32/9
95b	Феррисиклерит	$Li_{1-}(Fe^{3+}, Mn^{2+})PO_4$	1,757	1,778	1,792	2,95	2,49/10	5,01/9
95f	Пурпурит	$(Mn^{3+}, Fe^{3+})PO_4$	1,85	1,86	1,92	2,95	2,45/10	4,37/7
95c	Гетерозит	$(Fe^{3+}, Mn^{3+})PO_4$	1,86	1,89	1,91	3,48	4,29/8–	2,73/8–

две линии располагаются в порядке уменьшения интенсивности. Оценка интенсивностей производится по шкале от 1 до 10.

Если имеется возможность определить минералы по рентгеновской дифрактограмме порошка и оказывается, что этот минерал принадлежит к серии твердых растворов, как правило, можно получить и его приблизительный состав по показателю преломления при условии, что он измерен достаточно точно. Таким образом, минералог, комбинируя эти два приема, во многих случаях получит максимально точные данные.

Таблица 4

Фосфатные минералы с двупреломлением меньше 0,005

n	Минерал	n	Минерал
1,485	Эвансит[1]	1,64	Нингиоит
1,506	Боливарит[1]	1,64 +	Грифит
1,514	Кингит	1,645	Вилькеит
1,53	Кегёит	1,66	Ферморит
1,53	Визеит	1,668	Хлорапатит
1,572	Энглишит	1,72	Дельвоксит[1]
1,580	Метаанколеит	1,758	Азовскит[1]
1,626	Метаторбернит	1,8±	Лузунгит
1,629	Бабефит	1,838	Мелковит
1,629	Витлокит	1,93	Коркит
1,633	Апатит		
	Двупреломление неизвестно		
1,745	Тинтикит	?	Метакингит
1,81 ±	Таворит	?	(Без названия)
		?	Вайландит
	Непрозрачные минералы		
—	Липскомбит	—	Шрейберзит

[1]Данные дифрактограмм порошка отсутствуют; они отсутствуют также для бассеита, люнебургита и натромонтебразита.

В табл. 2 приведены оптические свойства фосфатов. В первой графе — показатели преломления n_m для двуосных и n_o для одноосных минералов. Показатели n_e для одноосных оптически отрицательных кристаллов приведены в графе n_p, а для оптически положительных — в графе n_g. Угол $2V$ равен 0, если только кристалл ненапряженный. В изотропных, или кубических минералах двупреломление равно нулю (в таблице обозначено 00); в анизотропных минералах, если неизвест-

ны их показатели преломления, двупреломление охарактеризовано как слабое (Сл) или цифрами. Величина угла оптических осей ($2V$) в двуосных минералах, когда она точно не известна, обозначена буквами: М – малый, Ср – средний и Б – большой. Характеристика спайности, если она есть, дана в предпоследней графе: ВС – весьма совершенная, С – совершенная, Я – ясная, Нс– несовершенная; прочерк указывает на отсутствие спайности; пропуск в графе свидетельствует об отсутствии данных. Последняя графа дает представление о геологических условиях нахождения минералов: Гтм – гидротермальные месторождения, Изв – изверженные породы, Мтм – метаморфические породы, Пгм – пегматиты, Осд – осадочные породы, Гпг – продукты выветривания или гипергенные холодноводные образования, Мет – метеориты.

Два сокращения, написанные через дефис, означают, что образование минерала связано с двумя процессами, например П-Гпг – продукт выветривания пегматитов.

8

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Дж. Р. Ван-Везер

Университет Вандербильта, Нэшвилл, Теннесси

ХИМИЯ ФОСФОРА

Всем известно, сколь многочисленны и разнообразны органические соединения, основу которых составляют атомы углерода. Но, пожалуй, не каждый представляет себе, что таким же разнообразием отличаются и соединения фосфора. В течение последних 25 лет, когда химия фосфора бурно развивалась, описано множество самых разнообразных его соединений. На основании того, что сейчас известно в этой области, можно предсказать в ближайшем будущем получение огромного числа новых соединений фосфора.

Результатом проведенных исследований явился ряд обзорных работ, посвященных химии неорганических [1, 2] и органических [3 – 6] соединений фосфора, а также монографии [7, 8], в которых рассматривается теоретическая и прикладная химия фосфора в целом. Кроме того, вышла в свет серия книг [9] с обзорами по химии фосфора, а в последнее время начал выходить соответствующий журнал [10].

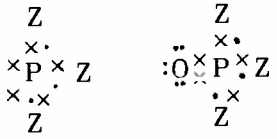
В органической химии принято классифицировать соединения с помощью гомологических рядов, в пределах которых молекулярный вес увеличивается путем добавления определенной группы атомов (обычно CH_2-группы), где центральную роль играет углерод. Точно так же в химии фосфорных соединений плодотворным оказывается подход, при котором рассматриваются ряды соединений от простых структур с одним атомом фосфора к более сложным, содержащим большое число атомов. Благодаря широкой распространенности в природе, легкости получения, высокой химической устойчивости семейство углеводородов представляет ключевой "эталонный" ряд соединений в органической химии. Аналогичной ситуации в химии фосфора нет, поскольку семейство гидридов фосфора (фосфорных аналогов углеводородов) состоит из труднодоступных, не очень устойчивых соединений, отличающихся высокой реакционной способностью и токсичностью. Однако такие соединения, как фосфаты, химически устойчивы и довольно широко распространены в природе, с ними легко

работать в лаборатории, и поэтому фосфаты (орто- и полифосфаты) играют в химии фосфора такую же роль (за исключением номенклатуры), как углеводороды в химии углерода.

Почти все природные соединения фосфора [8] и его препараты, имеющиеся в продаже [11], представляют собой либо фосфаты, либо органические и неорганические их производные.

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ФОСФОРА

Во всех своих соединениях, за исключением, по-видимому, фосфидов щелочных и щелочноземельных металлов [7], фосфор образует ковалентные связи с соседними атомами. Имея пять электронов на внешней электронной оболочке, фосфор обычно образует общие электронные пары с тремя или четырьмя соседними атомами (т.е. его координационное число равно 3 или 4), как показано ниже, где символом Z обозначен ближайший соседний атом, дающий один электрон (·) для образования двухэлектронной связи, а крестиками (×) обозначены валентные электроны фосфора:



Однако известно, что фосфор может иметь любые координационные числа от 1 до 6. В качестве примеров соединений с этими координационными числами приведем ряд соединений, в которых связанные пары электронов фосфора обозначены парой точек (:): HCP: ; $R_3P\ddot{P}R$; $:PCl_3$; $OPCl_3$; PCl_5; PF_6^-; где R – алкильная группа. При образовании соединений с координационными числами, меньшими или равными 4, для минимизации базисной функции основного состояния молекулы учавствуют лишь s и p-электроны, но в случае координационных чисел 5 и 6 необходимо принимать во внимание d-электроны.

Для эколога соединения фосфора, в которых он имеет координационные числа 1, 2 и 5, по-видимому, не представляют интереса. Из структур с координационным числом 6 интересен лишь анион гексафторфосфата PF_6^-, отличающийся особой устойчивостью в водном растворе. Существуют некоторые соединения трехкоординационного фосфора, которые в течение достаточно длительного времени не разрушаются в воде или в почве и поэтому представляют исключительный интерес для экологии. Так, триалкилфосфины R_3P в анаэробных условиях долго не разрушаются, однако в присутствии воздуха они

быстро окисляются в соответствующие окислы фосфинов R_3PO. Другие соединения, например нормальные эфиры фосфористой кислоты $(RO)_3P$, довольно быстро подвергаются гидролитическому разложению и устойчивы лишь в особых условиях.

Большинство соединений фосфора, интересующих эколога, относится к соединениям с координационным числом 4. Главные среди них – фосфаты, но благодаря высокой устойчивости связи P–C к ним относятся также окислы фосфинов R_3PO, фосфиновые кислоты и их производные $R_2PO(OH)$, $RPO(OH)_2$. Синтез фосфонатов (в частности, 2-аминоэтилфосфиновой кислоты) биологическими системами известен уже более 10 лет [12]; было показано [13], что бактерия *Escherichia coli* способна извлекать некоторые количества фосфора путем расщепления C–P-связи метил- или этилфосфиновой кислоты, если последние являются единственными источниками фосфора. Считается, однако, что в обычных условиях, когда доступны другие фосфаты, микроорганизмы редко используют соединения с C–P-связями для превращения их в ортофосфаты.

Следует также напомнить, что любые труднорастворимые вещества, находящиеся в природе в виде достаточно больших кусков или довольно крупных частиц, могут сохраняться длительное время даже в таких неблагоприятных для этого условиях, как дно озера. Так, фосфид иридия Ir_2P, который, как известно, используется при изготовлении перьев для авторучек, несомненно, достаточно устойчив, чтобы в течение многих лет сохраняться, например, в руслах рек. Примером высокоустойчивых нерастворимых веществ, представляющих особый практический интерес для эколога, служат очень медленно разлагающиеся органические остатки, найденные во всех видах почв, и в том числе органический детрит в болотах и на дне эвтрофных водоемов. Эти медленно разлагающиеся органические вещества богаты азотом, но содержат также и фосфор. Типичное атомное соотношение C:N:P [14] для таких веществ равно приблизительно 100:10:1. Для эколога важно учитывать также нерастворимые, устойчивые соединения фосфора, как органические, так и неорганические.

Структуры фосфатов [7]

Фосфаты имеют химическую структуру, в которой каждый атом фосфора находится в центре тетраэдра в окружении четырех атомов кислорода. Если одна из четырех вершин PO_4-тетраэдра является общей для пары тетраэдров и образуется связь P–O–P, то такие фосфаты называют конденсированными.

Изолированная PO_4-группа, соответствующая ортофосфату, встречается в виде трехзарядного аниона или в структурах, в которых один или несколько атомов кислорода образуют ковалентные связи с другими атомами, а не с фосфором. Например, гидрофосфат-анион HPO_4^{2-} имеет O–H-связь, а фосфорные эфиры, такие, как триметилфосфат $(CH_3O)_3PO$, имеют связь C–O, как и смешанные ангидриды органических кислот, например ацетилфосфат $CH_3C(O)OPO_3H^-$. Существуют и многие другие структуры, например *трис*-(триметилсилил)фосфат $[(CH_3)_3SiO]_3PO$, которые также относят к ортофосфатам.

Приведенные выше примеры производных ортофосфатов соответствуют тому случаю, когда один, два или три атома кислорода PO_4-группы могут образовывать ковалентные связи с другими атомами посредством образования общих электронных пар. Вместе с тем четвертый атом кислорода также способен играть роль мостика между фосфором и другими атомами. Например, триметилфосфат дает комплекс с европием (III), при этом образуется катион $[(CH_3O)_3PO]_6Eu^{3+}$, в котором каждый атом европия связан с шестью фосфорильными атомами кислорода [15]. Кроме того, каждый атом кислорода образует до четырех связей с ближайшими атомами, так что рассматриваемая PO_4-группа может быть максимально 12-дентатна. Хорошо известны фосфованадиевые и фосфовольфрамовые кислоты, построенные соответственно из взаимосвязанных октаэдров VO_6 и WO_6, окружающих тетраэдр PO_4. В этих структурах каждый из четырех атомов кислорода, окружающих атом фосфора, связан с тремя различными ванадиевыми или вольфрамовыми атомами [16]!

В конденсированных фосфатах PO_4-группа может иметь до трех общих атомов кислорода с соседними PO_4-группами, образуя лишь один P–O–P-мостик между парой атомов фосфора. Простейшим конденсированным полифосфатом является пирофосфат (соответствующий аниону $P_2O_7^{4-}$), в котором две PO_4-группы связаны одним мостиковым атомом кислорода. Триполифосфат (или трифосфат) соответствует трем PO_4-группам, связанным в цепочку атомами кислорода и образующими молекулярный остов P–O–P–O–P. Анион трифосфата имеет формулу $P_3O_{10}^{5-}$. Легко получить молекулы и с более длинными P–O–P-цепями. Действительно, хорошо известны цепочечные полифосфаты, содержащие сотни атомов фосфора.

При выделении длинных фосфатных цепей с помощью различных препаративных методов, как правило, получают полифосфаты разной длины. Обычное физическое состояние длинных полифосфатных цепей (включающих небольшое количество циклических фосфатов) – стеклообразное; отсюда и выражение "фосфатное стекло". Отметим, что

термин "гексаметафосфат натрия" для обозначения класса фосфатных стекол со средней длиной цепи 10 – 25 атомов фосфора в молекуле применяется неправильно.

Хорошо известны также простые циклические фосфаты, содержащие кольца из чередующихся атомов фосфора и кислорода; обычно их называют циклическими метафосфатами. В последнее время появился ряд работ по исследованию подобных клеткообразных структур фосфатов [17]. Вместе с тем до сих пор в литературе нет приемлемого описания структуры фосфатов с разветвленной цепью.

Практический интерес и исследовательская работа были сосредоточены на неразветвленных структурах, известных как полифосфаты и имеющих общую формулу $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$, где M соответствует иону металла, водорода и т.п. Для $n = 1$ общая формула дает ортофосфат, для $n = 2$ – пирофосфат, для $n = 3$ – триполифосфат. Циклические метафосфаты, редко встречающиеся в природе и редко применяемые, имеют общую формулу $M_nP_nO_{3n}$; из них наиболее распространенным, пожалуй, является триметафосфат натрия, для которого $n = 3$.

СВОЙСТВА ФОСФАТОВ [7, 8]

Физические и химические свойства фосфатов, представляющих особый интерес для экологии, рассматриваются в этой книге отдельно. Однако мы кратко затронем эти вопросы и здесь. С точки зрения эколога к наиболее важным следует отнести такие свойства фосфатов, как: а) способность эфиров и конденсированных фосфатов гидролитически расщепляться; б) способность осаждаться с образованием труднорастворимых соединений; в) адсорбция на поверхности и г) образование растворимых комплексов с ионами металлов (секвестрация).

По-видимому, при достаточно длительном одновременном действии воздуха и влаги любое соединение фосфора превращается в ортофосфат. Из всех процессов, протекающих при таком превращении, особое практическое значение имеет гидролитическое расщепление конденсированных фосфатов с участием ферментов. Хотя фосфаты с неразветвленной цепью гидролизуются до ортофосфатов и в стерильных условиях, скорость такого гидролиза при нормальной температуре примерно в $10^3 - 10^4$ раз ниже скорости ферментативного гидролиза в разбавленном водном растворе – процесса с периодом полужизни всего несколько часов. Интересной особенностью такого ферментативного гидролиза является то, что для адаптации

микроорганизмов к полифосфатной среде не требуется периода индукции, так как метаболические процессы всех форм жизни протекают с участием ферментов, расщепляющих Р—О—Р-связи (так же как и С—О—Р-связи), и в любом живом организме всегда присутствует соответствующая система ферментов расщепления.

Поскольку орто- и полифосфатные анионы представляют собой многозарядные отрицательные частицы, они легко вступают в реакцию с многозарядными положительными ионами и образуют осадки, кристаллические или аморфные. По правилу Оствальда – Гей-Люссака (неустойчивая форма образуется раньше, чем устойчивая) фосфаты склонны осаждаться в виде аморфной массы переменного состава, которая затем медленно переходит в одну или несколько устойчивых кристаллических форм. Аморфные осадки имеют исключительно сложную химическую структуру и представляют собой каркасные неорганические полимеры, обычно содержащие концевые группы, например гидроксильные. Их довольно трудно исследовать, но они играют важную роль в практической химии окружающей среды.

Известно, что орто- и полифосфаты прочно сорбируются на различных поверхностях. Химические механизмы таких сорбционных процессов чрезвычайно сложны и были исследованы лишь для нескольких частных случаев. Сорбция нередко связана с описанными выше процессами осаждения, в которых действуют электростатические силы между отрицательно заряженным фосфатом и положительно заряженной поверхностью. Адсорбционные характеристики полифосфатов отчетливо проявляются в том, что в небольшом количестве они способны превращать пластичную массу глины в текучую водянистую жидкость (суспензию). Это происходит из-за того, что "хвосты" частичек глины заряжены положительно, а "головы" – отрицательно, так что в глинистой массе происходит взаимодействие "хвост – голова", в результате которого образуются отдельные пластинки глины; из них-то и создается структура типа "карточного домика". При адсорбции полифосфата на положительных хвостах частиц, образующих поверхности пластинок глины, эта структура разрушается и, следовательно, резко увеличивается текучесть системы. Было изучено также другое важное явление – адсорбция отрицательно заряженных фосфатных ионов на положительных группах белковых молекул, вызывающая различные, более или менее удивительные реологические и другие физические и химические изменения.

Почвоведы проделали большую работу по исследованию адсорбции ортофосфатов на частицах кремнезема либо в составе природных

смесей, либо в виде чистых глинистых минералов [18 – 20]. Не удивительно, что адсорбция оказалась очень сложным процессом, причем некоторые из адсорбированных фосфатов входили в состав обратимых адсорбционно-десорбционных систем, тогда как другие оставались фиксированными и не имели тенденции к обмену с растворенными фосфатами. Весьма плодотворным оказался подход к процессу адсорбции как к конкуренции между фосфатами и другими анионами за места адсорбции [21]. Эти места связаны с наличием атома алюминия, имеющего координационное число 4, который вносит отрицательный заряд в гель, построенный из тетраэдрических структур, характерных для кремния. Для понимания поведения ортофосфатов в природных системах очень важны сложные и важные адсорбционные процессы, благодаря которым ортофосфаты связываются с частицами почвы или органическим детритом. Они заслуживают значительно более пристального внимания, чем то, которое им уделялось до сих пор.

Орто- и полифосфаты образуют растворимые комплексы с ионами металлов. Комплексы ортофосфатов с щелочными и щелочноземельными металлами очень нестойки; существенны лишь комплексы с переходными металлами, например с железом. Полифосфаты, напротив, образуют достаточно прочные комплексы как со щелочными и щелочноземельными, так и с переходными металлами. Действительно, одно из важнейших применений полифосфатных компонентов в промышленности основано на их способности связывать ионы кальция и таким образом снижать эффективную жесткость воды путем образования комплекса – полифосфата кальция. Хотя забывать о таких комплексах не следует, создается впечатление, что при тех концентрациях фосфатов, которые типичны для большинства природных вод (даже и несколько загрязненных), процессы поверхностной адсорбции и осаждения превалируют над процессами образования растворимых комплексов.

В заключение можно, пожалуй, сказать, что в экологической химии фосфора природных пресных вод главная роль принадлежит иону ортофосфата и его адсорбции на поверхности суспендированных или образующих донный ил коллоидных частиц. Далее полифосфаты и фосфорные эфиры подвергаются столь быстрому ферментативному расщеплению, что существуют не более нескольких часов. Что касается морской воды, то здесь возникает проблема устойчивости фосфонатов. Предполагают [22], что благодаря большой прочности С–Р-связи аминоалкилфосфонаты составляют существенную часть всех растворенных органических соединений фосфора в океане.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ [23, 24]

В настоящее время фактически не существует общих достаточно достоверных аналитических методов дифференцированного количественного определения фосфора в большинстве образцов, представляющих интерес для экологов. Различные аналитические методики определения общего содержания фосфора, как правило, достаточно надежны, но следует с осторожностью относиться к результатам, при получении которых химические показатели подменяются такими тонкими характеристиками, как, скажем, растворимость или плотность.

Следует признать необходимыми дальнейшие работы по разделению различных растворенных в воде органических и неорганических соединений фосфора при общей его концентрации около 1 млн$^{-1}$. По-видимому, здесь основное внимание должно быть направлено на применение таких методов концентрации образца, как лиофильное высушивание или ионный обмен, необходимые для дальнейшего хроматографического разделения на колонке. Для изучения природных объектов можно с успехом использовать новый метод – преобразования Фурье в в ЯМР-спектроскопии на ^{31}P, [25] если предварительно сконцентрировать образец, избегая разложения.

Проблема определения фосфорных соединений в аморфных или слабо кристаллических органических или неорганических веществах весьма сложна из-за возможных существенных химических изменений образцов в процессе экстрагирования или разложения.

На современном уровне наших знаний вряд ли можно ожидать разработки общих методов дифференцированного определения фосфора. Самое большее, на что можно рассчитывать, – это создание какой-то систематической классификации, которая бы грубо отражала химическую природу фосфорных соединений. Такого рода исследования имеют большое практическое значение, и их следует интенсивно развивать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor, 8 th ed., Verlag Chemie, Weinheim, System Number 16, Parts A through C, 1965.
2. *Palache C., Berman H., Frondel C.*, Dana's System of Mineralogy, II, Wiley. New York, 660 – 1016, 1951.
3 *Kirby A.J., Warren S.G.*, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam, 1967.
4. *Hudson R.F.*, Structure and Mechanism in Organo and Phosphorus Chemistry, Academic Press, New York, 1966.

5. *Purdela D., Vilceanu R.*, Chimia and Compusilor Organici Al Fosforului Si Al Acizilor Lui, Editura Academici Republicii Socialiste Romania, 1965.
6. *Sasse K.*, Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Phosphor-Verbindungen, XII, George Thieme Verlag, Stuttgart, Parts I and II, 1963 – 1964.
7. *Van Wazer J.R.*, Phosphorus and Its Compounds, I, Interscience, New York, 1958.
8. *Van Wazer J.R.*, Phosphorus and Its Compounds, II, Interscience, New York, 1961.
9. Topics in Phosphorus Chemistry, *Grayson M., Griffith E.J.*, Eds., 1–6, Intersience, New York, 1964 – 1969.
10. *Grayson M.*, Phosphorus and the Heavier Group Va Elements, Gordon and Breach, London, six issues per year starting July 1971.
11. *Van Wazer J.R.*, Industrial Chemistry and Technology of Phosphorus and Phosphorus Compounds – a Survey, Interscience, New York, 1968.
12. *Quin L.D.*, in Topics in Phosphorus Chemistry, 4, *Grayson M., Griffith E.J.*, Eds., Interscience, 23–48, 1967.
13. *Zeleznick L.D., Myers T.C., Titchener E.B.*, Biochem. Biophys. Acta, 78, 546, 1963.
14. *Kafkafi U.*, in Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds, *Halmann M.*, Ed., Interscience, New York, 1972.
15. *Graham H.P., Joesten M.D.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 531, 1970.
16. *Van Wazer J.R.*, J. Chem. Doc., 4, 84, 1964.
17. *Glonek T., Myers T.C., Van Wazer J.R.*, J. Am. Chem. Soc., 92, 7214, 1970.
18. *Muljadi D., Posner A.M., Quirk J.P.*, J. Soil Sci., 17, 212, 1966.
19. *Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P.*, Nature, 215, 1459, 1967.
20. *Cloos P., Herbillon A., Echeverria J.*, Proc. 9th Int. Soil Sci. Soc. Conf., Adelaide, 2, 733, 1968.
21. *Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P.*, Proc. 9th Int. Soil Sci. Soc. Conf., Adelaide, 1, 669, 1968.
22. *Kittredge J.S., Horiguchi M., Williams P.M.*, Comp. Biochem. Physiol., 29, 859, 1969.
23. *Halmann M.*, Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds, Interscience, New York, 1972.
24. *Riemann W., III, Beaukenkamp J.*, in Treatise on Analytical Chemistry, V, *Kolthoff I.M., Elving P.J., Sandell E.B.*, eds., Interscience, New York, Part 2, 317–402, 1961.
25. *Van Wazer J.R.*, in Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds, *Halmann M.*, ed., Intersience, New York, 1972.

9

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СУДЬБА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Ф. Хупер

Профессор ихтиологии и зоологии, Мичиганский университет, США

Неорганический ортофосфат представляет собой биологически подвижную форму фосфора, и именно в этой форме происходит обмен фосфора между различными биологическими компонентами в водных системах, но основная часть запасов фосфора в мировых поверхностных водах находится в органической форме. Главные запасы органического фосфора в гидросфере представлены: 1) органическими соединениями, содержащимися в мельчайших живых организмах и частичках мертвой материи, суспендированной в воде (сестон); 2) различными органическими соединениями, способными проходить через фильтр и обычно называемыми растворимыми; 3) органическими соединениями, содержащимися в прикрепленных корнями ко дну или покрывающих дно растениях; 4) соединениями фосфора, содержащимися в свободноплавающих животных и, наконец, 5) соединениями фосфора в донных осадках. В водных системах происходит круговорот фосфора, и размер каждого из этих фондов постоянно меняется, так как биота реагирует на изменение физических условий и на поступления фосфора и других веществ из окружающего водосборного бассейна.

Значение суспендированной и растворимой фракций фосфора до конца поняли только за последние 10 – 20 лет. В полевых исследованиях повелось в первую очередь измерять количество ортофосфата, поскольку уже давно было известно, что растения поглощают фосфор главным образом именно в этой форме неорганического фосфата. В ранних обзорах по химии природных вод [12, 65] также сообщалось только об ортофосфатах. Во многих работах последних лет, часть из которых связана с проблемами качества воды [19], рассматривалась только эта форма фосфора, хотя сейчас в нашем распоряжении имеется достаточно данных, свидетельствующих о том, что во многих системах неорганические соединения фосфора часто составляют менее 10% общего фосфора [40].

Первые подробные сведения о фракциях органических соединений фосфора в пресноводных водоемах были опубликованы исследователями, изучавшими Висконсинские озера [44, 45]. Результаты этих, а также последующих работ [17, 38, 74] показали, что в озерах и океане органические соединения фосфора содержатся в больших количествах. При изучении динамики озерного и морского фитопланктона, а также потребностей фитопланктона в фосфоре выяснилось, что запасами неорганического фосфата нельзя полностью удовлетворить эти потребности во время цветения [38, 74]. С применением меченых атомов появилась возможность изучать в реках и озерах динамику обмена фосфора [4, 30, 39, 75, 88]. С помощью метки было показано, что неорганический фосфат следует всегда считать промежуточным соединением и что в озерных и речных системах происходит быстрый обмен атомов между несколькими большими резервами или фондами фосфора. Так, например, буквально за несколько минут через бактериальные клетки проходят огромные количества фосфора [31, 75], а полная смена фосфора в эпилимнионе озера осуществляется за неделю или меньше [30]. Стало также ясно, что органические соединения фосфора в озерных и морских системах играют важную роль в круговороте этого элемента и что при оценке источников фосфора, которые используются для образования биологической продукции, необходимо определять содержание органического фосфора. Пожалуй, самый важный вывод, вытекающий из этих работ, состоит в том, что ни взвешенные в воде частички, ни растворенные органические соединения фосфора не теряются в донных отложениях, а регенерируются в результате деятельности бактерий и вновь используются в биосинтетических процессах.

В настоящее время необходимо решить практические проблемы, связанные с регуляцией численности водорослей и других водных организмов, наносящих ущерб различным отраслям речного и морского хозяйства, а также проследить судьбу фосфорных соединений, введенных со сточными водами в поверхностные водоемы. В последнее десятилетие стало ясно, что едва ли мы добьемся успеха, если не выясним природу и судьбу органических остатков, в состав которых входит фосфор. Эта кажущаяся очевидной взаимосвязь в течение многих лет не принималась во внимание инженерными и техническими работниками, которые занимаются проблемами уничтожения отбросов.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Различные суспендированные и растворимые фосфорные фракции, присутствующие в пресноводных водоемах, были охарактеризованы лимнологами и океанографами на основе данных, полученных в полевых и лабораторных условиях. Растворимыми называют такие фосфорные фракции, которые проходят через мелкопористый фильтр (диаметр пор 0,45 мкм), задерживающий бактерии. Суспендированные частицы меньшего размера наряду с ионными соединениями и растворенными макромолекулами также относят к этой категории.

В растворимой фракции в свою очередь выделяют два компонента в зависимости от того, как они взаимодействуют с реактивами, которые используют при колориметрическом определении фосфата [15]. Соединения, реагирующие с молибдатом аммония и образующие без предварительного переваривания или гидролиза при pH пробы Дениже гетерополикислоты синего цвета, названы растворимым фосфатным фосфором, ортофосфатом или растворимым активным фосфатным фосфором [83]. При использовании метода, основанного на взаимодействии с молибдатом аммония , и его модификаций пробы воды подкисляют. Следовательно, растворимая фосфатная фракция будет содержать также кислоторастворимые коллоидные осадки и органические соединения, которые гидролизуются до ортофосфатов при низких величинах pH.

Суспендированные фосфорные соединения, удаляемые фильтрованием, но растворимые при pH реакции с молибдатом аммония, названы сестонным фосфором; к ним относятся такие соединения, как фосфаты кальция и железа. Органические соединения фосфора, содержащиеся во взвешенных живых и мертвых организмах обычно называют сестонным органическим фосфатом или взвешенным неактивным фосфором. Растворимые органические фракции, которые реагируют с молибдатом аммония после предварительного гидролиза или расщепления, обычно называют растворимым органическим фосфором или растворимым неактивным фосфором. Для обозначения упомянутых выше фосфорных фракций пользуются различной терминологией. В старой литературе большей частью пользовались классификацией Хатчинсона [40]. Стрикленд и Парсонс [83] предложили систему обозначений, в которой фракции, реагирующие с молибдатом аммония без предварительного расщепления или гидролиза, назывались активными, а фракции, требующие дополнительной химической обработки,

назывались неактивными. Самую исчерпывающую систему классификации предложил Олсен [66], в которой за основу принята степень гидролиза, но вместе с тем учитываются и размеры частиц, содержащих фосфор. Для выяснения соответствий в терминологии, а также для ознакомления с различными методиками читателю следует воспользоваться работой Олсена.

Лимнологи и океанографы чаще всего изучают фракции фосфорных соединений, о которых мы говорили выше, причем, как отмечает Олсен, методы их изучения крайне разнообразны. В работах более раннего периода перед проведением реакции Дениже или перед окислением органических фракций пробы не фильтровали. Следовательно, окисляемый материал включал компоненты бактериальных клеток и клеток планктона, и количество органического фосфора в нем определяли вычитанием количества фосфора, реагирующего с молибдатом без предварительного окисления, из количества, реагирующего после завершения окисления. Данным методом одновременно выявляли две фракции – сестонный фосфор и растворимый органический фосфор.

Олсен [66] совершенно справедливо указывает на то, что фракция, обычно обозначаемая как "растворимый органический фосфор", может включать полифосфаты и пирофосфаты, которые правильнее было бы назвать неорганическими. Он отметил также, что метод Дениже не специфичен для выявления ортофосфата и что при высокой температуре и величине pH, используемой в этом методе, полифосфаты с короткими цепями могут гидролизоваться и, следовательно, входить в состав растворимой фосфатной фракции. Добавление больших количеств детергентов в пресные водоемы, в которые поступают городские сточные воды, послужило толчком к интенсивному изучению в них полифосфатов, но из незагрязненных водоемов выделять индивидуальные соединения, содержащие фосфор, почти не пытались.

Существует несколько биохимических методик, позволяющих подразделить растворимую органическую фракцию на подфракции. Эти методики будут описаны ниже.

КОЛИЧЕСТВО И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

В одной главе невозможно охватить все имеющиеся данные относительно распространения органических соединений фосфора в водоемах; коротко остановимся лишь на некоторых из них. Попытаем-

ся суммировать результаты специально подобранной серии исследований, в которых изучали самые разнообразные незагрязненные водоемы. Как сообщалось, наиболее высокое содержание фосфора характерно для водоемов городских районов и районов, где ведется интенсивное сельское хозяйство [18]. Озера и ручьи на необработанных, покрытых лесом водоразделах, характеризуются, как правило, низким содержанием органических соединений фосфора [84].

Данные по 479 северо-восточным Висконсинским озерам, опубликованные Джудэем и Бирджем [44], можно считать наиболее полными данными, когда-либо собранными для одного географического района. По-видимому, эти озера дают нам типичный спектр изменений, свойственный любой области с относительно однородной топографией и однообразными геологическими условиями. Озера этой области характеризуются низкой и умеренной жесткостью воды и содержат от 1 до 25,9 мг/л связанной двуокиси углерода. Содержание органических соединений углерода в планктоне этих озер колеблются от 0,2 до 8,86 мг/л, причем все, кроме трех полученных величин, были ниже 3,0 мг/л. Содержание органических соединений фосфора в озерах варьировало от 8 до 103 мг/м^3, но вместе с тем примерно 60% величин находилось в пределах от 10 до 20 мг/м^3. В среднем содержание общего органического фосфора для 479 озер составляло 20,3 мг/м^3, что в 7 раз превышает среднюю концентрацию растворимого неорганического фосфора в этих озерах. Отношение растворимого неорганического фосфора к общему органическому фосфору колеблется в пределах от 1:1 до 1:89. Более низкие отношения наблюдались крайне редко и были характерны для придонных вод в стратифицированных озерах.

В этой же статье Джудэя и Бирджа [44] приведены данные по вертикальному распределению органических соединений в стратифицированных озерах. Ранней весной содержание органического и неорганического фосфора в поверхностных и придонных водах большинства озер было почти одинаковым, а в течение лета глубже термоклина наблюдалось увеличение количества того и другого фосфора. Это увеличение отмечено для гиполимниона озер всего земного шара и обусловлено оседанием планктонных организмов из верхних слоев воды, что сопровождается их распадом и превращением органических соединений фосфора в неорганический фосфат.

Джудэй и др. [45] показали, что между количеством органического углерода и количеством органического фосфора существует непостоянная, но положительная корреляция. И хотя содержание ор-

ганического углерода в каком-то данном ряду величин, соответствующих содержанию фосфора, варьировало, все же в среднем эта величина находилась в пределах 12 – 28 мг/м^3 органического фосфора. Поскольку многие водоемы отличались друг от друга по цвету, а иные были сильно окрашены органическими остатками из болот, неудивительно, что корреляция между двумя этими величинами была не очень четкая.

Во многих озерах сестонный компонент органического фосфора был значительно больше, чем фракция растворимого органического фосфора. Сестонный фосфор в серии озер провинции Онтарио в среднем составлял 65,4% всего фосфора [76], при этом растворимый органический фосфор составлял 28,7%, а неорганический фосфат – 5,9%. Данные Хатчисона [40] для озер штата Коннектикут (62% для сестонного фосфора, 28,5% для растворимого органического и 9,5% для растворимого неорганического) очень близки к приведенным выше. В озерах Висконсина, исследованных Джудэем и Бирджем, процентное содержание этих фракций вычислено с использованием величины среднего содержания сестонного фосфора. Полученные ими значения составляли: 67% для сестонного фосфора, 21% для растворимого органического и 12% для растворимого неорганического. Патнэм и Олсон [73] определили, что в озере Верхнем содержание органического фосфора составляет 72 – 100% общего фосфора, однако эти авторы не отделяли растворимый органический фосфор от сестонного компонента. По данным Чендлера и Уикса [9], в озере Эри в среднем 61% общего фосфора приходится на долю органической фракции, но и в этом случае авторы не определяли процентного содержания растворимого и сестонного компонентов. В загрязненных водах содержание неорганического фосфора может быть выше, чем указано ранее. В открытых поверхностных водах озера Онтарио 77% фосфора органического происхождения, однако в прибрежных водах, получающих городские стоки, очень высоко содержание ортофосфата [41].

Имеет определенный смысл рассмотреть процентное содержание фосфора на единицу сухого веса различных представителей биоты естественных водоемов. По расчетам Боуэна [8], на единицу сухого веса морского планктона приходится 0,425% фосфора, 3,0% бактерий, 2,8% бурых водорослей и 2,3% высших растений. Бирдж и Джудэй [7] приводят процентное содержание фосфора для различных планктонных растений и животных озера Мендота. Для сине-зеленых водорослей *Microcystis* и *Anabaena* эти величины составляют 0,52 и 0,53% соответственно; для зеленой водоросли *Cladophora* – 1,4%. У водного

макрофита *Myriophyllum* количество фосфора в пересчете на сухой вес составляет 0,52%. Для планктонных ветвистоусых эти величины варьируют от 1,02% у *Cyclops* до 1,60% у *Daphnia pulex*, а у насекомых и водных позвоночных – от 0,64 до 0,93%. По данным Бирджа и Джудэя, процентное содержание фосфора в смешанном отцентрифугированном планктоне северо-восточных Висконсинских озер составляет от 0,18% в озере Клиар до 0,39% в озере Лоуэр-Грэшен. Для уловов зоопланктона, полученных с помощью буксирной сети, эти величины находились в пределах от 0,173% в озере Тёртл до 0,604% в озере Кристал.

ВНУТРИКЛЕТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА И ИХ ОБМЕН

Фракция взвешенного фосфора в естественных водоемах представлена главным образом соединениями фосфора, заключенными в клетках различных микроорганизмов (в том числе в клетках планктонных водорослей и бактерий), а также в неживых частицах детрита, подвергающихся разложению. При разложении детрита в естественных водоемах в воду, по крайней мере временно, могут высвобождаться многочисленные органические соединения. В таком "свободном" состоянии клеточные продукты составляют часть растворимой фракции.

Чтобы понять и оценить значение органических соединений фосфора в естественных водах, весьма полезно сначала описать различные внутриклеточные фосфорные соединения, рассмотреть их функции, а также представить современные данные, касающиеся обмена этих соединений.

О жизненно важной роли фосфора в процессе роста и воспроизведения всей живой материи свидетельствуют многочисленные данные. Фосфор принимает участие в целом ряде метаболических процессов. Фактически он связан со всеми системами преобразования энергии в живой клетке. Фосфор попадает внутрь клетки в виде неорганического фосфата в результате активного переноса; оказавшись в клетке, он включается в различные органические соединения и в конденсированные неорганические фосфаты (полифосфаты). У водорослей включение фосфора в эти соединения осуществляется в процессе реакций, составляющих две главные поставляющие энергию цепи и протекающих во всех живых растительных клетках. Это, во-первых, процесс фотофосфорилирования в хлоропластах, где энергия света используется для превращения неорганического фосфата

в АТФ (аденозинтрифосфат). Он происходит согласно следующему уравнению:

$$Ф_н + АДФ \text{ (аденозиндифосфат)} \xrightarrow{свет} АТФ \text{ (аденозинтрифосфат)}.$$

И во-вторых, это фосфорилирование, сопряженное с дыханием, протекающее в митохондриях (окислительное фосфорилирование):

$$АДФ + Ф_н + Энергия\ окисления \rightarrow АТФ.$$

У всех организмов большая часть реакций, протекающих с затратой энергии, сопряжена с гидролизом макроэргической фосфатной связи АТФ, при котором происходит активный перенос фосфатной группы с участием ферментов.

Клетки растений используют АТФ, образующийся при фотосинтезе, для поддержания роста и для обменных процессов, нуждающихся в энергетических затратах. К таким процессам относятся ассимиляция CO_2, поглощение различных органических и неорганических соединений, синтез аминокислот, белков, нуклеиновых кислот и неорганических полифосфатов. Тесная связь фосфора с энергетикой клетки и фотосинтезом ставит образование фотосинтетической продукции в зависимость от содержания фосфатов. Ясно, что недостаток фосфата у водорослей снизит интенсивность фотосинтеза и различных обменных реакций [70], что может привести к аномальному накоплению жира, крахмала и других веществ, входящих в состав клеточной стенки. Это в свою очередь будет косвенно сказываться на обмене азота в растениях [6].

Содержание фосфора в клетках, растущих в культуре, варьирует в широких пределах, например у *Asterionella formosa* – от $6 \cdot 10^{-8}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ мкг на 1 клетку [54]. Минимальное количество, обнаруженное у этого вида, составляло $5 \cdot 10^{-8}$ мкг на 1 клетку [56]. Минимальное количество фосфора, приходящееся на 1 клетку *Clorella pyrenoidosa*, равно $1 \cdot 10^{-7}$ мкг, а максимальное – $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ мкг [1]. Выяснению потребностей в фосфоре для роста различных видов водорослей в культуре посвящено множество работ (см., например, [10]). Роде [78] удалось сгруппировать виды водорослей, исходя из минимальной потребности к этому элементу.

Показано, что и в лабораторных, и в естественных условиях количество фосфора, поглощаемого планктонными водорослями, превышает их истинные потребности, правда, если имеется достаточный запас его в окружающей среде. Используя этот избыток, водоросли могут расти даже тогда, когда запас фосфора во внешней среде

истощится [20]. Избыточное поглощение фосфора не влияет на рост [22]; по-видимому, этот фосфор запасается в виде непрочных, легко обмениваемых соединений [23].

Полифосфаты

Из всех многочисленных соединений фосфора, содержащихся в бактериальных и водорослевых клетках, полифосфаты привлекали особенно большое внимание, поскольку в течение ряда лет считалось, что именно в этих соединениях аккумулируется внутриклеточная энергия [34]. Полифосфаты относятся к одному из трех типов конденсированных неорганических соединений пятивалентного фосфора, которые содержат различное число тетраэдрических групп PO_4, связанных друг с другом кислородными мостиками. Продукты конденсации групп PO_4, образующие циклические структуры и имеющие состав, выражающийся формулой $M_nP_nO_{3n}$ (где M – атом металла), называют метафосфатами. Продукты конденсации, в которых имеются поперечные связи между цепями, обычно называют ультрафосфатами. Полифосфатами принято называть линейные конденсированные цепи, имеющие формулу $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$. Длина цепи полифосфатов варьирует в пределах от 2 единиц (пирофосфаты) до более чем 10^4 единиц (нерастворимые соли Мадрелла). Как индивидуальные соединения охарактеризованы только те, длина цепи которых невелика. Полагают, что почти все полифосфаты в живых клетках представляют собой смеси, содержащие различное количество молекул разного размера. Используя определенные растворители и подбирая соответствующие величины pH, из дрожжевых клеток удалось выделить полифосфаты с разной длиной цепи. Длина цепей во фракциях колебалась в пределах 4 – 260 единиц, а мол. вес – от 530 до 30 700 [52]. Для разделения коротких цепей поли- и метафосфатов, содержащихся в материале живых клеток, применялась хроматография на бумаге и на колонках.

Полифосфаты, по-видимому, характерны для микроорганизмов; они были выделены из самых разнообразных, бактерий, грибов, простейших и водорослей всех основных групп [28, 51]. Кроме того, эти соединения выделены из клеток некоторых высших растений и животных [55, 61].

По вопросу о том, в каком состоянии полифосфаты находятся в клетке, существуют разноречивые мнения. В течение многих лет полагали, что некоторые полифосфаты образуют комплексы с белками

или рибонуклеопротеидами, поскольку их не удавалось экстрагировать кислотой [46]. В настоящее время Гарольд [28] придерживается той точки зрения, что in vivo таких комплексов не существует, но они образуются в процессе экстракции; в живой же клетке полифосфаты находятся в свободном состоянии. Для бактерий, у которых бо́льшая часть содержащихся полифосфатов локализована в гранулах, при окрашивании основными красителями характерна метахромазия. Эти гранулы, видимые с помощью светового и электронного микроскопов, названы волютиновыми. Кроме полифосфатов, в волютиновых гранулах содержатся РНК, липиды, белок и Mg^{2+} [89]. У дрожжей и *Chlamydomonas* фосфаты иногда находятся в вакуолях.

Различным ферментативным превращениям полифосфатов в бактериальных и водорослевых клетках посвящено огромное число работ. Биосинтез полифосфатов осуществляется в живой клетке добавлением концевой фосфатной группы АТФ к образующейся полифосфатной цепи. Происходит это в соответствии со следующим уравнением:

$$\text{АТФ} + (\text{Полифосфат})_n \rightleftharpoons \text{АДФ} + (\text{Полифосфат})_{n+1}.$$

После того как Корнберг [49] открыл фермент полифосфаткиназу, катализирующую приведенную выше реакцию, была предложена гипотеза, согласно которой полифосфаты каким-то образом связаны с процессами накопления энергии в клетке. Эта реакция обратима при низком отношении АТФ/АДФ. Из клеточного материала были выделены другие ферменты, катализирующие перенос фосфата от полифосфата к аденозинмонофосфату [91] и осуществляющие фосфорилирование глюкозы и фруктозы [85, 86]. Ряд ферментов, выделенных из живых тканей, гидролизует пирофосфаты, триполифосфаты, тетраполифосфаты, метафосфаты и высокомолекулярные полифосфаты до ортофосфатов [25, 64]. До сих пор мы еще не располагаем данными о том, осуществляется ли этот гидролиз полифосфатов прямым путем или при участии промежуточных продуктов, таких, как АТФ.

Содержание полифосфатов в живых клетках варьирует в широких пределах. Как правило, в клетках, растущих в среде с недостатком фосфора полифосфаты выявить не удается. Содержание их невелико или они вовсе не выявляются в клетках, находящихся в экспоненциальной фазе роста. Вместе с тем при дефиците некоторых биогенных элементов фосфаты накапливаются в очень большом количестве [90], например у дрожжей они могут составлять до 20% сухого веса клеток [53]. При дефиците серы, углерода или азота *Nitrosomonas* превращает

нуклеиновую кислоту в полифосфаты; если же восстановить запас этих элементов, то полифосфаты вновь превращаются в нуклеиновую кислоту [87].

Превращению полифосфатов в клетках *Aerobacter aerogenes* и генетической регуляции этих процессов посвящено несколько работ [26, 27, 29]. Остановимся вкратце на этих превращениях. Синтез нуклеиновых кислот в растущих клетках, по-видимому, подавляет синтез полифосфата и стимулирует его распад. По этой причине в таких клетках полифосфаты либо вовсе не накапливаются, либо накапливаются в очень незначительном количестве. Если в результате истощения запаса какого-либо биогенного элемента прекращается рост клетки и синтез нуклеиновой кислоты, то начинается синтез полифосфата. Как полагают, происходит это потому, что уменьшается конкуренция за АТФ; полифосфаты накапливаются со скоростью, определяемой содержанием полифосфаткиназы.

Было показано, что в клетках, растущих в условиях недостатка фосфата, содержание полифосфаткиназы повышено, и, следовательно, они способны очень быстро начать синтез полифосфатов, когда в среду добавляют ортофосфат. Итак, у *Aerobacter* в благоприятных для роста условиях синтезируются нуклеиновые кислоты, а обший синтез полифосфатов протекает с незначительной скоростью, тогда как в неблагоприятных условиях начинают синтезироваться и быстро накапливаются полифосфаты.

По данным Кула [50], у водорослей на свету наблюдается быстрое включение ортофосфата в полифосфат. В темноте включение подавлено, но совсем не прекращается. Таким образом, у водорослей образование полифосфата, по-видимому, стимулируется светом, но не всецело обусловлено им. Как и у других микроорганизмов, содержание полифосфата у водорослей зависит от того, в какой фазе роста находится организм, причем наименьшее количество полифосфата наблюдается в клетках, находящихся в экспоненциальной фазе роста, а наибольшее — в старых культурах. Кроме того, между содержанием РНК и содержанием полифосфата существует обратная зависимость [81].

Обзор теорий, в которых высказываются различные предположения относительно функций полифосфата в живой клетке, сделан Гарольдом [28]. В его обзоре высказываются сомнения по поводу правильности отдельных ранних гипотез, в которых полифосфатам приписывается роль соединений, сохраняющих связанную с фосфатной группой энергию и способных переносить ее от АТФ на АДФ. В клетках

Aerobacter aerogenes полифосфаты не расщепляются, даже если образование энергии ограничено или блокировано какими-либо химическими веществами. Распад полифосфатов является гидролитическим процессом и приводит к рассеянию энергии богатых ею фосфатных связей. Гарольд считает, что полифосфаты нельзя более рассматривать как хранилище энергии; они способствуют образованию только небольшой части АТФ, синтезируемой клетками.

По данным Гарольда, полифосфаты служат резервом фосфата и основным хранилищем фосфора в клетках, в которых протекает интенсивный синтез нуклеиновых кислот и фосфолипидов. Такое представление приводит к общей концепции, согласно которой полифосфаты являются агентами, регулирующими обмен фосфора в клетке. С одной стороны, в клетке существует циклическая регенерация АТФ, принимающего участие в бесчисленных реакциях по образованию и использованию энергии обмена. С другой стороны, в растущих клетках АТФ постоянно вовлекается в процесс образования нуклеиновых кислот и фосфолипидов. В связи с этим клетки, по-видимому, должны обладать механизмами, поддерживающими устойчивое равновесие концентраций ортофосфатов, АДФ и АТФ. Представляется, что именно полифосфаты регулируют содержание этих соединений в клетке, играя, в сущности, роль своеобразного метаболического буфера.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ФОСФОРНЫХ ФРАКЦИЙ В ЖИВЫХ КЛЕТКАХ

Процентное содержание фосфорных фракций в клетках бактерий и водорослей значительно варьирует в зависимости от условий освещенности, концентрации фосфора в окружающей среде, pH и температуры. Количественные данные по четырем указанным выше фракциям у *Scenedesmus quadricauda* приведены Овербеком [68]. Фракция, растворимая в трихлоруксусной кислоте (ТХУ), содержит в нормальных клетках *Scenedesmus* 27% общего фосфора. Примерно половину его составляет ортофосфат, а другая половина приходится на долю фосфата, гидролизуемого в течение 7 мин (кислоторастворимый полифосфат). Нерастворимые в ТХУ фракции содержат оставшиеся 73% фосфора. Сюда относится фракция, гидролизуемая в течение 7 мин (50,6% клеточного фосфора), и устойчивые органические соединения фосфора (22,4%).

Коррел (1965) получил из собранного им в антарктических водах материала, состоявшего из частиц двух категорий, различающихся

по размеру, пять химических фракций. Частицы большего размера были представлены главным образом зоопланктоном, а мелкие частицы — в основном диатомовыми водорослями. Для зоопланктона характерно значительно более высокое содержание РНК и полифосфата (27 — 55% общего фосфора), чем для диатомовых водорослей; вместе с тем последние были богаче фосфолипидами (13 — 29% общего фосфора). В частицах обоих классов содержалось больше ортофосфата олигополинуклеотидов и олигофосфатов, чем в нормальном планктоне, который выращивают в лабораторных условиях, что свидетельствует о ферментативном распаде частиц. При инкубировании аликвот частиц этих двух категорий с ^{32}P следили за включением метки в различные фракции. Как и ожидали, меньшие частицы включали радиоактивную метку в 6 раз быстрее, чем крупные. Фракция РНК — полифосфат метилась быстрее остальных четырех выделенных органических фракций. В то же время фосфолипиды также метились очень быстро и обладали высокой удельной радиоактивностью.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ФОСФОРА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно [38, 45, 74], что запасы растворимых фосфатов, содержащиеся в открытых водах фотосинтетической зоны озер и океанов, не соответствуют тому количеству фосфора, которое необходимо для образования фитопланктоном первичной продукции на протяжении длительного периода. Этот факт заставляет предположить, что либо фосфор поступает в открытые воды с больших глубин и (или) из донных отложений, либо большая часть запасов фосфора регенерируется из соединений, содержащихся в фитопланктоне и зоопланктоне, и из растворимых органических соединений. Сейчас стало ясно, что фосфор может очень быстро возвращаться в круговорот и что за счет регенерации покрывается основная часть нужд водной системы.

В море или в озерах бывает трудно, а порой и невозможно определить происхождение растворимых органических соединений фосфора, поступающих в открытые воды, поскольку источники этих соединений могут быть различными. Это, во-первых, фито- и зоопланктонные организмы, разлагающиеся *in situ*; во-вторых, продукты экскреции планктонных организмов; в-третьих, донные отложения, из которых регенерированные растворимые соединения фосфора поступают в фотосинтетическую зону, и наконец, в-четвертых, высвобождаемые водорослями и бактериями растворимые органические соедине-

ния, которые расщепляются *in situ* с образованием растворимого фосфата. Все указанные процессы либо протекают одновременно, либо преобладает какой-то один процесс, и тогда при этом значение других сводится на нет. В мелководных пресноводных экосистемах и экосистемах эстуариев решающая роль в снабжении фитопланктона фосфором, вероятно, принадлежит стоку с водораздела и (или) литоральным отложениям. В условиях, когда вода свободно циркулирует над поверхностью субстрата, трудно отделить процессы регенерации, протекающие в донных отложениях, от процессов, протекающих в воде. Фосфор из ила выносится в открытые воды, так что в слоях воды непосредственно над илом редко удается обнаружить измеримое увеличение концентрации этого элемента.

Пожалуй, наиболее плодотворным подходом к изучению круговорота фосфора в прибрежных системах, где протекает одновременно несколько процессов регенерации, следует считать использование радиоактивного фосфора ^{32}P. Анализ кинетики движения метки из воды в различные составные части системы свидетельствует об экспоненциальном ее убывании с последующим уменьшением этого убывания при более низкой скорости обмена, поскольку метка из фондов вновь возвращается в открытые воды. Исходя из скорости исчезновения и повторного появления ^{32}P и скорости исчезновения устойчивых соединений фосфора, добавленных в озерные системы в виде удобрений, Хэйс и др. [30] определили время оборота фосфора в этих системах. Согласно расчетам Хэйса, время оборота велико в богатых эвтрофных системах и непродолжительно в олиготрофных озерах и экосистемах болотных озер.

Помрой [71], рассмотрев данные экспериментов по определению времени пребывания и оборота ^{32}P в водных системах, пришел к заключению, что время пребывания может варьировать в пределах 0,05 – 200 ч. По мнению Помроя, короткое время пребывания свидетельствует либо об истощении запасов фосфора, либо о высокой метаболической активности системы, либо о каком-то сочетании этих двух явлений. Время оборота изменялось от 0,1 до 1,0 мкг/(м^3 · ч) независимо от концентрации фосфата в воде. Исключение составляли биологически активные системы, в которых эта величина находилась в пределах 1,0 – 20 мкг/(м^3 · ч). Считают, что для поддержания высокой продуктивности время оборота имеет большее значение, чем концентрация фосфата.

Как полагают [45], во многих незагрязненных пресноводных водоемах происходит быстрая регенерация фосфора в воде, поскольку

концентрация ортофосфата, составляющая часто 1 мг/м^3 или ниже, почти не изменяется, несмотря на значительные количественные изменения биомассы планктона. Быструю смену ортофосфата можно убедительно продемонстрировать с помощью простого эксперимента в аквариуме, в который добавлен радиоактивный фосфор [31, 69]. Данные такого эксперимента, а также измерения, проведенные Риглером [75] непосредственно в озере, показывают, что оборот фосфора в бактериальной клетке осуществляется всего за несколько минут, а оборот фонда растворимого органического фосфора – за несколько часов.

Сейчас почти не приходится сомневаться в том, что в стратифицированных озерах бóльшая часть фосфора гиполимниона образуется за счет регенерации из оседающего ниже термоклина планктона. Радиоактивный фосфор, введенный в эпилимнион, быстро появляется в виде фракции растворимого фосфора в придонном слое [39, 60]. Однако проблема регенерации фосфора даже в самых глубоких слоях озер очень сложна, поскольку в эту зону фосфор может также поступать из донных отложений. Классические исследования Мортимера [63], проведенные им в реке Истуит, показывают, что регенерация фосфатов из донного ила происходит тогда, когда поверхностный слой ила химически восстанавливается и разрушается слой, содержащий коллоидные соединения железа. Данные Мортимера свидетельствуют также о том, что растворимый фосфат, поступающий из ила в воду, течениями, создаваемыми внутренними волнами, переносится далее вертикально вверх, в гиполимнион.

Мы не думаем, что значительные изменения в содержании фосфора в глубинных зонах океана обусловлены иными процессами, чем в открытых водах. Весьма существенные сезонные изменения в относительном содержании взвешенного фосфора, растворимого органического фосфора и растворимого фосфора, наблюдающиеся в заливе Мэн, свидетельствуют о том, что здесь происходят процессы регенерации и возвращения фосфора в круговорот [74]. По данным, приведенным в этой работе, 25% фосфора образуется за счет процессов регенерации. В открытом океане бóльшая часть фитопланктона, обитающего в эвфотической зоне, съедается "травоядным" зоопланктоном, живущим в этой зоне, и, следовательно, не переходит в осадок [47]. После переваривания и ассимиляции остатки пищи фитопланктон экстрагирует в воду. Количественные изменения фосфорных фракций в эвфотической зоне залива Мэн во время цветения планктона

изучали Кетчум и Корвин [48]. Интенсивность процесса регенерации можно вычислить, исходя из проведенных авторами полевых измерений. За 10 дней цветения, на протяжении которых проводили измерения, из слоя воды толщиной 0 – 50 м было удалено 14,2 мкг · атом фосфора на 1 $м^2$. За счет этого фосфора фракция взвешенного фосфора (фосфора, содержащегося в планктоне) увеличилась на 7,58 мкг · · атом/$м^2$, а фракция растворимого органического фосфора – на 1,05 мкг · атом/$м^2$. Весь этот органический фосфор высвободился в верхних 25 м. Ниже эвфотической зоны (137 м) в воде было обнаружено 2,7 мкг · атом/$м^2$ неорганического фосфора, который образовывался главным образом в результате регенерации взвешенного вещества, погружающегося в эту зону. Общая скорость регенерации фосфора, по данным Кетчума и Корвина, составляла $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ г · атом/$м^3$ за 1 сут. Для сравнения отметим, что скорость регенерации в заливе Мэн в условиях, когда цветения водорослей не наблюдалось, была $2.0 \cdot 10^{-3}$ мгк · атом/($м^3$ · сут), а в северной части Атлантического океана [77] – $0{,}01 \cdot 10^{-3}$ (средняя) и $0{,}30 \cdot 10^{-3}$ (максимальная).

В исследованиях, о которых речь шла выше, редко удается идентифицировать источник органического материала, подвергающегося разложению. Кетчум и Корвин [48] отмечают, что растворимый и органический фосфор, обнаруженный ими, может экскретироваться как фито-, так и зоопланктоном. Культуры фитопланктона высвобождают свыше 25% органического углерода, фиксированного за сутки [32]. Выделение углеродных соединений сопровождается заметной потерей главным образом органического фосфора. Считают, что в море фосфор регенерирует прежде всего за счет автолиза, бактериального разложения фитопланктона и зоопланктона, а также экскреции живого зоопланктона. Данные, касающиеся относительной роли процессов автолиза и бактериального разложения фито- и зоопланктона, противоречивы. Так, Хоффман [33] обнаружил, что вскоре после гибели клеток высвобождается 20 – 25% неорганического фосфора и 30 –40% органического фосфора, а через 24 ч – 80 – 90%. Маршалл и Орр [58] считают, что полное высвобождение фосфора из мертвых остатков морских ракообразных рода *Calanus* осуществляется в течение 2 сут. Такая скорость разложения привела упомянутых выше авторов к заключению, что именно автолиз, а не действие бактерий или свободных ферментов играет важнейшую роль в процессах регенерации. Грилл и Ричардс [24] изучали регенерацию фосфора в культуре фитопланктона (главным образом центрических диатомовых

водорослей), который инкубировали в морской воде, а затем помещали в темноту. Было обнаружено, что в течение первых суток значительная часть неорганического фосфора перешла во взвешенную форму; этот фосфор потребляют в основном бактерии. Увеличение количества взвешенного фосфора продолжалось приблизительно 8 сут, после чего отмечено внезапное увеличение фракции растворимого органического фосфора и уменьшение фракции взвешенного фосфора. Это изменение, как считают авторы, было обусловлено процессами автолитического высвобождения фосфора, сходными с теми, которые описал Хоффман [33]. Высвобождаемый органический фосфор быстро использовался популяцией бактерий, растущей с большой скоростью, так что через 17 сут он почти полностью был вновь ассимилирован. Спустя 4 недели опять наблюдалось уменьшение фракции взвешенного фосфора и увеличение фракции неорганического фосфора. Так продолжалось до конца эксперимента. Строя график разложения различных компонентов, Грилл и Ричардс предложили простую кинетическую модель процесса минерализации. Процесс был апроксимирован посредством определения равнодействующей первоначальных скоростей разложения первого порядка двух неустойчивых органических фракций и устойчивой фракции, которая не изменялась на протяжении всего эксперимента. Авторы считают, что начальная скорость разложения определялась высвобождением органического фосфора из мертвых диатомовых водорослей. В результате этого разложения появлялась вторичная фракция, представленная фосфором, содержащимся в бактериальных клетках, которая в свою очередь приводила к образованию фракции неорганического фосфора, а также устойчивых органических продуктов бактериального обмена и неразложившихся обломков бактериальных клеток.

Купер [14] изучал высвобождение фосфора при разложении смешанной культуры морского зоопланктона и смешанной культуры морских диатомовых водорослей. В первые 12 ч наблюдалось значительное высвобождение неорганического фосфора из клеток зоопланктона. Количество фосфора, эквивалентное количеству, содержащемуся в зоопланктоне, высвободилось за 6 сут. Регенерация фосфора из диатомовых водорослей происходила медленнее. В первые 3 сут она была совсем незначительной, но затем ее скорость увеличивалась и достигала максимума приблизительно через 1 мес. После этого на протяжении 4 мес. наблюдалось медленное уменьшение высвобождения фосфата.

Относительно интенсивности экскреции фосфатов "травоядным" зоопланктоном в полевых условиях мы располагаем весьма скудными данными, однако имеются данные лабораторных исследований и полевых измерений, производимых in situ в закрытых системах. Скорость экскреции "травоядным" зоопланктоном зависит от скорости питания, его плотности, количества пищи, температуры и других показателей. Скорость регенерации варьирует в широких пределах. И хотя основное внимание уделялось изучению крупных представителей морского и пресноводного "травоядного" зоопланктона, не надо забывать, что микрозоопланктон также играет очень существенную роль.

Иоханнес [42] показал на ряде морских животных различного размера, что скорость экскреции растворимого фосфора на единицу веса тела возрастает по мере того, как вес тела уменьшается. На основании этого можно предположить, что мелкие и недолго живущие виды играют очень важную роль в процессах минерализации. Огромное число простейших, коловраток и других мелких представителей многоклеточных, населяющих иловые и открытые воды, способно высвобождать большие количества фосфора. Экскреция фосфора осуществляется не только формами, поедающими живые клетки. Многие представители микрозоопланктона, а также бентонные фильтраторы переваривают и живые, и мертвые клетки [16]. Мертвые клетки вместе с покрывающими их эпифитными бактериями составляют значительную долю органического материала во многих пресноводных экосистемах. Однако неорганический фосфор высвобождается из микропланктона и в отсутствие бактерий. Хуппер и Эллиот [36] показали, что если в незараженные бактериями культуры *Tetrahymena pyriformes* добавить автоклавированный экстракт органического вещества из озерного ила, то высвобождается неорганический фосфор. Маргалеф [57] наблюдал высвобождение неорганического фосфора в культурах, содержащих представителей ветвистоусых и водоросль *Scenedesmus*. По мере возрастания числа клеток *Scenedesmus* количество выделявшегося фосфора увеличивалось. Маргалеф предположил, что водоросли стимулируют активность фосфатаз в пищеварительном тракте ветвистоусых. Риглер [76] подтвердил данные Маргалефа о том, что живые ракообразные выделяют фосфатазы в окружающую среду, а Овербек [67] обнаружил в бактериальной суспензии ферментативное высвобождение фосфата из глицерофосфата натрия, в результате чего фосфор становился доступным для водоросли *Scenedesmus quadricauda*. Судя по ранним данным Гардинера [21], который использовал смешанные культуры крупного морского зоопланктона, в те-

чение 3-часового эксперимента эти животные выделяют большие количества неорганического фосфата. Эти, а также более поздние исследования Маршалла и Орра [58] позволили определить скорости экскреции у культивируемых животных в различных условиях питания. Более точные измерения скоростей экскреции были выполнены с использованием меченных ^{32}P диатомовых водорослей, которых скармливали морским рачкам *Calanus*, а затем проверяли исчезновение метки из среды [59]. Рассчитано, что биологическое время полужизни фосфора составляет 14 дней. Данные кинетического анализа Маршалла и Орра, приведенные Коновером [13], свидетельствуют о том, что у *Calanus* существуют два фонда фосфора: один – фонд неустойчивого фосфора с коротким временем полужизни (приблизительно 0,375 сут) и второй – фонд устойчивого фосфора, время полужизни которого равно примерно 13 сут. Оказалось, что у *Calanus* 94 – 99% общего фосфора находится в устойчивой форме и что средняя скорость оборота в обоих фондах составляет около 10% общего количества фосфора в сутки. Кетчум [47] суммировал неопубликованные данные Коновера по скоростям экскреции у различных морских организмов. Эти скорости варьируют в пределах 0,03 – 6,9% общего содержания фосфора у этих организмов в расчете на 1 сут.

По данным Помроя и др. [72], скорости экскреции планктона эстуариев значительно выше. Ежедневно планктон выделяет количество фосфора, примерно равное его общему содержанию в клетках планктонных организмов. Немногим более половины этого фосфора выделяется в виде фосфата, остальная часть представляет собой нерастворимые органические соединения. Риглер [76] определил, что скорость экскреции в среду неорганического фосфора у *Daphnia magna* составляет $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ мкг/ч на одно животное. Эта скорость не зависела от наличия эпизоотических бактерий, а также от образования фекалий. Потерю органического фосфора Риглеру определить не удалось. Величины, полученные этим автором для скорости экскреции у *Daphnia magna*, были гораздо выше значений, полученных Гардинером [21] и немного выше величин, полученных Маршаллом и Орром для *Calanus*. Барлоу и Бишоп [5] изучали регенерацию фосфора из клеток зоопланктона, вылавливая чистый планктон из эпилимниона (на глубине 5 м) и гиполимниона (на глубине 45 м) озера Кейюга, а затем ресуспендируя этот планктон в 100 раз меньшем объеме по сравнению с исходным в воде, взятой на той глубине, откуда был выловлен планктон. Скорость экскреции варьировала от 30 до 120% содержания

общего фосфора в день и была значительно выше величины, приводимой Кетчумом [47], но вполне соответствовала скоростям, определенным Помроем и др. [72]. Зоопланктонная популяция эпилимниона в озере Кейюга состояла главным образом из ветвистоусых, тогда как в гиполимнионе обитали в основном веслоногие. В среднем эти последние были крупнее. При одном и том же размере тела скорости экскреции для эпилимнического зоопланктона были значительно ниже чем для гиполимнического.

Предполагают, что частички фекалий "травоядного" зоопланктона служат источником детрита, который затем превращается в фосфорные соединения. Маршалл и Орр [59] определили, что рачки *Calanus* образуют такие частички со скоростью 1 частичка каждые 5–6 мин. Однако, по мнению этих авторов, содержание фосфора в фекалиях незначительно, а их данные по исследованию пищеварения свидетельствуют об очень эффективной ассимиляции фосфора рачками *Calanus*. Таким образом, роль фекалий в круговороте фосфора пока еще не ясна.

Бактерии, по-видимому, имеют большое значение в процессе регенерации. Изучение водных микрокосмов [31, 69] с использованием радиоактивных элементов, а также измерения, проводимые непосредственно в морской воде [24], показывают, что бактерии не только быстро включают неорганический фосфор, но после поглощения выделяют большую часть фосфора вновь в форме растворимых органических соединений. И хотя в основном прямые данные, свидетельствующие о бактериальном образовании растворимых органических соединений фосфора, получены при исследовании лабораторных микрокосмов, в природных условиях большая часть растворимого органического фосфата также, по-видимому, имеет бактериальное происхождение.

Изучая поглощение ^{32}P бактериями, Филлипс [69] отметил, что растворимый органический фосфор, как правило, не высвобождается во время фазы клеточного роста и что обычно его высвобождение связано с уменьшением числа клеток. Следовательно, как считает Филлипс, высвобождение фосфора обусловлено гибелью микроорганизмов. Превращение растворимого органического фосфора в неорганический фосфат, вероятно, также происходит не без участия бактерий. Добавляя меченый органический фосфор к морской воде в стерильных и нестерильных условиях, Филлипс [69] обнаружил, что в присутствии бактерий количество этого фосфора быстро уменьшалось, а метка появлялась во взвешенной фазе (в бактериях). Позднее про-

исходило образование неорганических соединений фосфора. В стерильных же культурах метка оставалась в растворимой органической форме. На этом основании Филлипс заключил, что без участия бактерий растворимый органический фосфор не превращается в неорганический фосфат.

По данным Иоханнеса [43], морские бактерии используют 80% растворимого органического фосфора, высвобождаемого рачками-бокоплавами, причем значительная часть этого органического фосфора гидролизуется в стерильной среде. Этот автор отметил также, что в свободных от бактерий культурах диатомовых водорослей высвобождение органического фосфора начинается после того, как закончится фаза роста этих водорослей, но обнаружить регенерацию растворимого неорганического фосфата из растворимого органического фосфора в присутствии бактерий ему не удалось. Иоханнес считает в противовес данным, полученным для пресноводных систем, что морские бактерии (живые или мертвые) высвобождают незначительное количество растворимого органического фосфора.

Показано [80], что в бескислородных условиях бактерии и другие организмы в культуре очень быстро высвобождают большие количества ортофосфата. Если среду вновь снабдить кислородом, то большая часть этого фосфора опять поглощается. Высвобождаемый фосфор имеет, вероятно, клеточное происхождение, поскольку выделение его ингибируется хлоридом ртути и 2,4-динитрофенолом. Изучение фосфорных фракций, образующихся в этих системах в различные периоды процесса высвобождения и поглощения, свидетельствует о том, что на ранних стадиях высвобождается фосфор, который экстрагируется кислотой. Позднее образуются фракции, содержащие РНК и ДНК и, по-видимому, выделяющиеся не из фосфолипидов или фосфопротеидов. Результаты экспериментов с добавлением разных органических соединений фосфора в культуры водорослей показывают, что определенные соединения (глицерофосфат, натриевые соли нуклеиновых кислот и фосфатидилхолин) используются диатомовыми водорослями непосредственно [11]. Однако в морской воде эти соединения разрушаются бактериями с образованием ортофосфатов. Итак, если в воде имеются многочисленные популяции бактерий, непосредственное поглощение органических соединений фосфора водорослевыми клетками может играть незначительную роль.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Несмотря на обилие данных о количественном содержании растворимых органических соединений фосфора в морских и пресноводных экосистемах, были сделаны лишь отдельные попытки идентифицировать эти соединения. Но, что более важно, очень мало или почти никаких усилий не было предпринято для того, чтобы связать эти органические фракции с метаболическими процессами, протекающими в бактериальных или растительных клетках, благодаря деятельности которых и образуются многие из упомянутых фракций. То, что фракция растворимого органического фосфора представлена устойчивыми соединениями, которые разлагаются медленно [24, 47], и что эти соединения часто разрушаются бактериями, нельзя считать только предположениями: существует несколько работ, посвященных роли растворимых органических соединений фосфора в биохимических круговоротах морских или пресноводных экосистем.

Филлипс [69] разделил растворимый органический фосфор, содержащийся в морской воде, в которую был добавлен ^{32}P, на шесть фракций. Три из них были идентифицированы как нуклеотиды или полинуклеотиды, потому что они адсорбировались на древесном угле марки Norit A. Фракции трех других пиков на хроматограмме не адсорбировались древесным углем, и поэтому было решено, что в них присутствуют фосфорилированные углеводы. При фракционировании растворимого органического фосфора, полученного из проб болотной воды [37], было обнаружено, что 0,3 – 4,2% общего фосфора афотической зоны адсорбировалось на древесном угле; по-видимому, этот фосфор входит в состав нуклеиновых кислот. Указанную фракцию, однако, не удалось обнаружить в эвфотической зоне. От 1,7 до 12,3% общего фосфора составлял неустойчивый неорганический фосфор, главным образом полифосфат или пирофосфат. Эта фракция присутствовала в пробах с любой глубины. Идентифицированные фракции составляли лишь небольшую часть растворимого органического фосфора, а 35 – 47% органического фосфора оставалось все же неидентифицированным.

Известно, что клетки водорослей и бактерий способны накапливать большие количества полифосфатов. В связи с этим возникает вопрос: содержатся ли свободные фракции этих соединений в эвфотической зоне, поскольку, как полагают, они высвобождаются в ре-

зультате лизиса клеточного материала? Солорцано и Стрикленд [82], а также Армстронг и Тиббитс [3] обнаружили лишь небольшие количества полифосфатов в незагрязненных прибрежных водах. Солорцано и Стрикленд высказали предположение, что в незагрязненных водах полифосфаты не накапливаются в сколько-нибудь значительных количествах, так как, по-видимому, они быстро поглощаются клетками водорослей даже в присутствии бактерий. Однако в связи с тем, что накопление полифосфатов происходит при недостатке других биогенных элементов [28] и в неблагоприятных условиях среды, они могут встречаться в трофолитических водах, а их присутствие в эвфотической зоне свидетельствует об ограниченном количестве биогенных микроэлементов.

Поскольку при действии фермента, расщепляющего фосфоэфиры, гидролизуется лишь небольшое количество органического фосфора, выделенного из морской воды, Солорцано и Стрикленд [82] предположили, что этот органический фосфор содержится главным образом в нуклеиновой кислоте. Холм-Хансен и др. [35] выделили из морской воды взвешенную ДНК. Однако Армстронг и др. [2] показали, что нуклеиновые кислоты легко разрушаются под действием ультрафиолетового света, поэтому вряд ли их можно обнаружить в поверхностных водах; скорее всего они находятся в афотических слоях, как об этом говорилось выше, когда речь шла о фосфорных фракциях, обнаруженных в болотных озерах [37].

Мы не можем должным образом оценить роль органических фосфорных соединений до тех пор, пока не будут расширены работы, направленные на выделение и идентификацию соединений, содержащихся в открытых водах пресноводных и морских экосистем. Чтобы правильно интерпретировать подобные данные, необходимо проводить параллельные исследования состава клеток водорослей и бактерий, а также состояния их питания. После того как будут идентифицированы предполагаемые фракции и выявлены их источники, необходимо попытаться проанализировать время оборота различных фракций, с тем чтобы оценить их роль в динамических процессах круговорота фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al Kholy A.A.*, "On the Assimilation of Phosphorus in Chlorella pyrenoidosa", Physiol. Plant., 9, 137 – 143, 1956.
2. *Armstrong F.A.J., Williams P.M., Strickland J.D.H.*, "Photooxidation of Organic Matter in Sea Water by Ultraviolet Radiation, Analytical and Other Applications", Nature, **211**, 481 – 483, 1966.

3. *Armstrong F.A.J., Tibbitts S.*, "Photochemical Combustion of Organic Matter in Sea Water, for Nitrogen, Phosphorus, and Carbon Determination", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **48**, 143 – 152, 1968.
4. *Ball R.C., Hooper F.F.*, "Translocation of Phosphorus in a Trout Stream Ecosystem", Proceedings of the First Symposium on Radioecology, Reinhold, New York, 217 – 218, 1963.
5. *Barlow J.P., Bishop J.W.*, "Phosphate Regeneration by Zooplankton in Cayuga Lake", Limnol. Oceanogr. Suppl., **10**, R15 – R24, 1965.
6. *Bergmann L.*, "Stoffwechsel und Mineralsalzernährung einzelliger Grünalgen, II. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluss mineralischer Faktoren bei heterotropher und mixotropher Ernährung", Flora, Jena, **142**, 493 – 539, 1955.
7. *Birge E.A., Juday C.*, "The Inland Lake of Wiskonsin, The Plankton, I. Its Quantity and Chemical Compositions", Wisconsin Geological and Natural History Survey, Bulletin No. 64, Scientific Series No. 13, 1 – 222, 1922.
8. *Bowen H.J.M.*, Trace Elements in Biochemistry, Academic Press, London – New York, 1966.
9. *Chandler D.C., Weeks O.B.*, "Limnological Studies of Western Lake Erie, V. Relations of Limnological and Meteorological Conditions to the Production of Phytoplankton in 1942", Ecol. Monogr., **15**, 436 – 456, 1945.
10. *Chu S.P.*, "The Influence of the Mineral Composition of the Medium on the Growth of Planktonic Algae, II. The Influence of the Concentration of Inorganic Nitrogen and Phosphate Phosphorus", J. Ecol., **31**, 109 – 148, 1943.
11. *Chu S.P.*, "The Utilization of Organic Phosphorus by Phytoplankton", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **26**, 285 – 295, 1946.
12. *Clarke F.W.*, Data of Geochemistry, 5th ed., U.S. Geological Survey, Bulletin 770, 63 – 121, 1924.
13. *Conover R.J.*, "The Turnover of Phosphorus by Calanus finmarchicus", Addendum to *Marshall S.M., Orr A.P.*, "On the Biology of Calanus Finmarchicus", 1961, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **41**, 484 – 488, 1961.
14. *Cooper L.H.N.*, "The Rate of Liberation of Phosphate in Sea Water by the Breakdown of Plankton Organisms, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **20**, 197 – 200, 1955.
15. *Denigès G.*, "Réaction de Coloration Extrêment Sensible des Phosphates et des Arsénites", C.R. Acad. Sce., Paris, **171**, 802 – 804, 1920.
16. *Edmonson W.T.*, "Trophic Relations of the Zooplankton", Trans. Am. Misrosc. Soc., **76**, 225 – 245, 1957.
17. *Einsele W.*, "Die Umsetzung von zugeführtem anorganischen Phosphat im eutropen See und ihre Rückwirkung auf seinen Gesamthaushalt", Z. Fisch., **39**, 407 – 488, 1941.
18. *Engelbrecht R.S., Morgan J.J.*, "Land Drainage as a Source of Phosphorus in Illinois Surface Waters", Algae and Metropolitan Wastes, U.S. Public Health Service, SEC TR W61–3, 74 – 79, 1961.
19. Federal Water Pollution Control Administration, "Physical and Chemical Qaulity Conditions, Water Quality Investigations, Lake Michigan Basin", U.S.D.I., 81, 1968.

20. *Franzew A.W.*, "Ein Versuch der physiologischen Erforschung der Produktions-fahigkeit des Moskauflusswassers", Microbiol., **1**, 122 – 130, 1932.
21. *Gardiner A.C.*, "Phosphate Production by Planktonic Animals", J. Const. Int. Explor. Mer., **12**, 144 – 146, 1937.
22. *Gest H., Kamen M.D.*, "Studies on the Phosphorus Metaholism of Green Algae and Purple Bacteria in Relation to Photosynthesis", J. Biol. Chem., **176**, 299 – 318, 1948.
23. *Goldberg E.D., Walker T.J., Whisenand A.*, "Phosphate Utilization by Diatoms", Biol. Bull., **101**, 274 – 284, 1951.
24. *Grill E.V., Richards F.A.*, "Nutrient Regeneration from Phytoplankton Decomposing in Seawater", J. Mar. Res., **22**, 51 –69, 1964.
25. *Grossman D., Lang K.*, "Inorganic Poly- and Metaphosphatases as well as Polyphosphates in the Animal Cell Nucleus", Biochem. Z., **336**, 351 – 370, 1962.
26. *Harold F.M.*, "Enzymic and Genetic Control of Polyphosphate Accumulation in Aerobacter aerogenes", J. Gen. Microbiol., **35**, 81 – 90, 1964.
27. *Harold F.M.*, "Regulatory Mechanisms in the Metabolism of Inorganic Polyphosphate in Aerobacter aerogenes", Colloq. Int. Centre Natl. Rech. Sci. (Paris), **124**, 307 – 315, 1965.
28. *Harold F.M.*, "Inorganic Polyphosphates in Biology:, Structure, Metabolism, and Function", Bacteriol. Rev., **30**, 772 – 794, 1966.
29. *Harold F.M., Harold R.L.*, "Degradation of Inorganic Polyphosphate in Mutants of Aerobacter aerogenes", J. Bacteriol., **89**, 1262 – 1270, 1965.
30. *Hayes F.R., McCarter J.A., Cameron M.L., Livingstone D.A.*, "On the Kinetics of Phosphorus Exchange in Lakes", J. Ecol., **40**, 202 – 216, 1952.
31. *Hayes F.R., Phillips J.E.*, "Lake Water and Sediments. IV. Radiophosphorus Equilibrium with Mud, Plants, and Bacteria, under Oxidized and Reduced Conditions", Limnol. Oceanogr., **3**, 459 – 475, 1958.
32. *Hellebust J.A.*, "Excretion of Some Organic Compounds by Marine Phytoplankton", Limnol. Oceanogr., **10**, 192 – 206, 1965.
33. *Hoffman C.*, "Untersuchungen über die Remineralisation des Phosphors im Plankton", Kieler Meeresforsch., **12**, 25 – 36, 1956.
34. *Hoffman-Ostenhof O.*, "Some Biological Functions of the Polyphosphates", Colloq. Int. Centre Natl. Rech. Sci. (Paris), **106**, 640 – 650, 1962.
35. *Holm-Hansen O., Sutcliff W.H., Jr., Sharp J.*, "Measurement of Deoxyribonucleic Acid in the Ocean and Its Ecological Significane", Limnol. Oceanogr., **13**, 507 – 514, 1968.
36. *Hooper F.F., Elliott A.M.*, "Release of Inorganic Phosphorus from Extracts of Lake Mud by Protozoa", Trans. Am. Microsc. Soc., **72**, 276 – 281, 1953.
37. *Hooper F.F.*, "Nutrient Cycling and Productivity of Dystrophic Lake-Bog Systems", Tech. Prog. Rep., submitted to A.E.C., Nov. 1969.
38. *Hutchinson G.E.*, "Limnological Studies in Connecticut, IV. The Mechanism of Intermediary Metabolism in Stratified Lakes", Ecol. Monogr., **11**, 21 – 60, 1941.
39. *Hutchinson G.E., Bowen V.T.*, "Limnological Studies in Connecticut: IX. A Quantitative Radiochemical Study of the Phosphorus in Linsley Pond", Ecol., **31**, 194 – 203, 1950.
40. *Hutchinson G.E.*, A Treatise on Limnology, Wiley, New York, 1015, 1957.

41. International Lake Ontario – St. Lawrence River Water Pollution Board, Pollution of Lake Ontario and the International Section of the St. Lawrence River, 3, Reports to the International Joint Commission, Water Pollution Boards, 329, 1969.
42. *Johannes R.E.*, "Phosphorus Excretation and Body Size in Marine Animals, Microzooplankton and Nutrient Regeneration", Science, **146**, 923 – 924, 1964.
43. *Johannes R.E.*, "Uptake and Release of Dissolved Organic Phosphorus by Representatives of a Coastal Marine Ecosystem", Limnol. Oceanogr., **9**, 224 – 234, 1964.
44. *Juday C., Birge E.A.*, "A Second Report on the Phosphorus Content of Wisconsin Lake Waters", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts, Lett., **26**, 353 – 382, 1931.
45. *Juday C., Birge E.A., Kemmerer G.I., Robinson R.Jj*, "Phosphorus Content of Lake Waters of Northeastern Wisconsin", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts, Lett., **23**, 233 – 248, 1928.
46. *Katchman B.J., Van Wazer J.R.*, "The Soluble and Insoluble Polyphosphates in Yeast", Biochem. Biophys. Acta, **14**, 445 – 446, 1954.
47. *Ketchum B.H.*, "Regeneration of Nutrients by Zooplankton", International Council for Exploration of the Sea, Rapports et Procés, Verbaux des Reunions, **153**, 142 – 147, 1962.
48. *Ketchum B.H., Corwin N.*, "The Cycle of Phosphorus in a Plankton Bloom in the Gulf of Maine", Limnol. Oceanogr. Suppl., **10**, R148 – R161, 1965.
49. *Kornberg S.R.*, "Adenosine Triphosphate Synthesis from Polyphosphate by an Enzyme from Escherichia coli", Biochim. Biophys. Acta, **26**, 294 – 300, 1957.
50. *Kuhl A.*, "Die Biologie der kondensierten anorganischen Phosphate", in Ergebnisse der Biologie, **23**, *Autrum H.*, ed., Springer, Berlin, 144 – 186, 1960.
51. *Kuhl A.*, "Inorganic Phosphorus Uptake and Metabolism", in Physiology and Biochemsitry of Algae, *Lewin R.A.*, Ed., Academic Press, New York, 211 – 229, 1962.
52. *Langen P., Liss E., Lohmann K.*, "Art, Bildung und Umsatz der Polyphosphate der Hefe", Colloq. Int. Centre Natl. Rech. Sci. (Paris), **106**, 603 – 612, 1962.
53. *Liss E., Langen P.*, "Versuche zur Polyphosphat-Uberkompensation in Hefezellen nach Phosphat-verarmung, Arch. Mikrobiol., **41**, 383 – 392, 1962.
54. *Lund J.W.G.*, "Studies on Asterionella formosa Hass. II. Nutrient Depletion and the Spring Maximum, part I, Observations on Windermere, Esthwaite Water and Bleham Tarn, Part II, Discussion", J. Ecol., **38**, 1 – 14, 15 – 35, 1950.
55. *Lynn W.S., Brown R.H.*, "Synthesis of Polyphosphate by Rat Liver Mitochondria", Biochem. Biophys. Res. Commun., **11**, 367 – 371, 1963.
56. *Mackereth F.J.*, "Phosphorus Utilization by Asterionella formosa Hass", J. Expt. Bot., **4**, 296 – 313, 1953.
57. *Margalef R.*, "Rôle des Entomostracés dans la régéneration des phosphates", Int. Assoc. Theior. Appl. Limnol., **11**, 246 – 247, 1961.
58. *Marshall S.M., Orr A.P.*, "On the Biology of Calanus finmarchicus, VIII, Food Uptake, Assimilation and Excurion in Adult and Stage V Calanus", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **34**, 495 – 529, 1955.

59. *Marshall S.M., Orr A.P.*, "On the Biology of Calanus finmarchicus, XII, The Phosphorus Cycle, Excretion, Egg Production, Autolysis", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **41**, 463 – 488, 1961.
60. *McCarter J.A., Hayes F.E., Jodney L.H., Cameron M.L.*, "Movement of Materials in the Hypclimnion of a Lake as Studies by the Addition of Radioactive Phosphorus", Can. J. Zool., **30**, 128 – 133, 1952.
61. *Miyachi S.*, "Inorganic Polyphosphate in Spanich Leaves", J. Biochem. (Tokyo), **50**, 367 – 371, 1961.
62. *Miyachi S., Tamiya H.*, "Distribution and Turnover of Phosphates Compounds in Growing Chlorella Cells", Plant Cell. Physiol. (Tokyo), **2**, 405 – 414, 1961.
63. *Mortimer C.H.*, "The Exchange of Dissolved Substances between Mud and Water in Lakes, I and II," J. Ecol., **29**, 280 – 329, 1941; **30**, 147 – 201, 1942.
64. *Muhammed A.*, "Studies on Biosynthesis of Polymetaphosphate by an Enzyme from Corynebacterium xerosis", Biochim. Biophys. Acta, **54**, 121 – 132, 1961.
65. *Ohle W.*, "Chemische und physikalische Untersuchungen norddeutscher Seen", Arch. Hydrobiol., **26**, 386 – 464, 584 – 658, 1934.
66. *Olsen S.*, "Recent Trends in the Determination of Orthophosphate in Water", in, Chemical Environment in the Aquatic Habitat, *Golterman H.L., Clymo R.S., Eds.*, Proceedings of the I.B.P. Symposium, Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam, 63 – 105, 1967.
67. *Overbeck J.*, "Die Phosphatasen von Scenedesmus quadricauda und iche ökologische Bedeuting", Verh. Int. Verein. Limnol., **14**, 226 – 231, 1961.
68. *Overbeck J.*, "Untersuchungen zum Phosphathaushalt von Grünalgen VI, Ein Beitrag zum Polyphosphatstoffwechsel des Phytoplanktons", Ber Deutch Bot. Gesell, **76** 8, 276 – 286, 1963.
69. *Phillips J.E.*, "The Ecological Role of Phosphorus in Waters with Special Reference to Microorganisms", in Principles and Applications in Aquatic Microbiology, *Heukelekian H., Dendero N.C., Eds.*, Wiley, New York, 61 – 81, 1964.
70. *Pirson A.*, "Functional Aspects in Mineral Nutrition of Green Plants", Ann. Rev. Plant Physiol., **6**, 71 – 114, 1955.
71. *Pomeroy L.R.*, "Residence Time of Dissolved PO_4 in Natural Waters", Science, **131**, 1731 – 1732, 1960.
72. *Pomeroy L.R., Mathews H.M., Min H.S.*, "Excretion of Phosphate and Soluble Organic Phosphorus Compounds by Zooplankton", Limnol. Oceanogr., **8**, 50 – 55, 1963.
73. *Putnam H.D., Olson T.A.*, "A Preliminary Investigation of Nutrients in Western Lake Siperior 1958–1959". School of Public Health, University of Minnesota, Minneapolis, 32, 1959.
74. *Redfield A.C., Smith H.P., Ketchum B.H.*, "The Cycle of Organic Phosphorus in the Gulf of Maine", Biol. Bull., **73**, 421 – 443, 1937.
75. *Rigler F.H.*, "A Tracer Study of the Phosphorus Cycle in Lake Waters", Ecol., **37**, 550 – 562, 1956.
76. *Rigler F.H.*, "The Uptake and Release of Inorganic Phosphorus by Daphnia Magna Straus", Limnol. Oceanogr., **6**, 151 – 174, 1961.

77. *Riley G.A.*, "Oxygen, Phosphate, and Nitrate in the Atlantic Ocean", Bull. Bingham Oceanogr. Collect., **13**, 1 – 126, 1951.
78. *Rodhe W.*, "Environmental Requirements of Freshwater Plankton Algae", Symb. Bot. Ups., **10**, 1 – 149, 1948.
79. *Schmidt G., Thannhauser S.J.*, "A Method for the Determination of Desoxyribonucleic acid, Ribonucleic acid, and Phosphoproteins in Animal Tissues", J. Biol. Chem., **161**, 83 – 89, 1945.
80. *Shapiro J.*, "Induced Rapid Release and Uptake of Phosphate by Microorganisms", Science, **155**, 1269 – 1271, 1967.
81. *Smillie R.M., Krotkov C.*, "Phosphorus – Containing Compounds in Euglena gracilis Grown under Different Conditions", Arch. Biochem. Biophys., **89**, 83 – 90, 1960.
82. *Solórzano L., Strickland J.D.H.*, "Polyphosphate in Seawater", Limnol. Oceanogr., **13**, 515 – 518, 1968.
83. *Strickland J.D.H., Parsons T.R.*, "A Manual of Sea Water Analysis", Fish. Res. Board of Can., Bull., **125**, 37 – 53, 1965.
84. *Sylvester R.O.*, "Nutrient Content of Drainage Water from Forested, Urban and Agricultural Areas", Algae and Netropolitan Wastes, U.S. Public Health Service Sec. TR W61-3, 80 – 87, 1961.
85. *Szymona M., Szymona O., Kulesza S.*, "On the Occurrence of Inorganic Polyphosphate Hexokinase in Some Microorganisms", Acta Microbiol. Pol., **11**, 287 – 300, 1962.
86. *Szymona O., Szumilo T.*, "Adenosine Triphosphate and Inorganic Polyphosphate Fructonkinases of Mycobacterium phlei", Acta Biochim. Pol., **17**, 129 – 144, 1966.
87. *Terry K.R., Hooper A.B.*, "Polyphosphate and Orthophosphate Content of Nitrosomonas europaea as a Function of Growth", J. Bacteriol., **99**, 103 – 109, 1970.
88. *Whittaker R.H.*, "Experiments with Radiophosphorus Tracer in Aquarium Microcosms", Ecol. Monogr., **31**, 157 – 1968, 1957.
89. *Widra A.*, "Metachromatic Granules of Microorganisms", J. Bacteriol., **78**, 664 – 670, 1959.
90. *Wilkinson J.F., Duguid J.P.*, "The Influences of Cultural Conditions on Bacterial Cytology", Int. Rev. Cytol., **9**, 1 – 76, 1960.
91. *Winder F.G., Denneny J.M.*, "Utalization of Metaphosphate for Phosphorylation by Cell-Free Extracts of Mycobacterium smegmatis", Nature, **175**, 636, 1955.

10

РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФАТОВ И ДРУГИХ УМЕРЕННО РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

У.И. Браун

Заведующий отделом научных исследований
Американской ассоциации дантистов, Национальное бюро стандартов

Быстрое увеличение содержания фосфатов в озерах и реках вблизи густонаселенных районов сделало весьма важным понимание факторов, определяющих их концентрации. Считается, что фосфаты являются питательной средой, регулирующей развитие водорослей в большинстве водоемов [48]; возможно, что аналогичная роль в условиях значительных загрязнений принадлежит и карбонатам. Предполагают, что растворимость солей двух анионов имеет существенное значение для их накопления в озерных водах. В каждый данный момент (особенно в теплое время года) концентрации растворенных ортофосфатов и карбонатов определяются в первую очередь метаболическими процессами роста и распада организмов; очевидно, что общие средние за длительный период уровни концентрации сильно зависят от таких физико-химических процессов, как растворение взвешенных частиц и осадков, выщелачивание пород и почвы и осаждение нерастворимых солей.

Установлено [48], что непрерывное поступление фосфата в озеро не вызывает пропорционального увеличения концентрации фосфат-ионов в водах озера; следовательно, по крайней мере часть фосфата удаляется осаждением. Поскольку в озерных водах часто наблюдается высокое содержание кальция, то можно предположить, что одним из путей удаления фосфатов является их осаждение в виде фосфатов кальция. Одно лишь это обстоятельство оправдывает необходимость приводимого ниже обсуждения вопроса о растворимости фосфатов кальция. В статье делается акцент на термодинамический и расчетный аспекты проблемы и на получение таких общих выводов, которые могли бы быть применимыми к умеренно растворимым фосфатам катионов, отличным от кальция, и к солям других слабых кислот.

Многие из приведенных в этой главе данных получены при исследовании фосфатов кальция [27, 36 – 38, 42 – 44], находящихся в системах, содержащих зубную и костную ткань и зубной камень; од-

нако данное рассмотрение в равной степени применимо и к другим сложным многокомпонентным системам.

Вопрос о растворимости умеренно растворимых солей, который был основным вопросом химии в течение ряда лет, стал усиленно разрабатываться последнее время, в особенности применительно к минералам и пресным водам [26, 53]. Авторы этой статьи поставили себе целью попытаться применить данные для четырехкомпонентных систем к многокомпонентным, что в итоге позволило бы интерпретировать результаты, полученные для естественных систем. Особое внимание уделяется вопросам, касающимся измерений растворимости других солей, например солей железа, определяющих, по-видимому, концентрации фосфатов в кислой среде. Вообще существует настоятельная необходимость в получении большего количества данных по растворимости и термодинамическим свойствам для разнообразных солей и минералов. Однако необходимо учитывать, что во избежание серьезных ошибок при интерпретации эти данные должны быть весьма точными. Так, небольшая ошибка в определении произведения растворимости одного соединения может привести к ошибке при идентификации соединения, наиболее устойчивого в растворе определенного состава.

Применение правил растворимости даже к простой тройной системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O значительно сложнее, чем обычно считается. Объясняется это главным образом тем, что ортофосфорная кислота является одновременно и слабой и многоосновной кислотой. Дополнительные осложняющие обстоятельства связаны с присутствием других ионов, помимо кальция и фосфатов, наличием более чем одной твердой фазы и с образованием ионных пар и комплексов. В принципе каждый из этих факторов можно учесть. Однако мы считаем целесообразным начать рассмотрение с простейшей системы, а затем добавлять усложняющие факторы.

Когда говорят о растворимости фосфатов кальция как о факторе, определяющем концентрацию раствора, обычно имеют в виду прежде всего гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ как твердую фазу, насыщающую раствор, поскольку в обычных условиях это чаще всего наименее растворимый фосфат. В действительности дело обстоит гораздо сложнее, так как гидроксилапатит является только одной из нескольких солей, которые могут сделать раствор пересыщенным, и трудно предсказать, какая из солей будет осаждаться. К числу других умеренно растворимых фосфатов относятся $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ и β-$Ca_3(PO_4)_2$; два других фосфата – тетракальцийфосфат

$Ca_4O(PO_4)_2$ и α-трикальцийфосфат α-$Ca_3(PO_4)_2$ – взаимодействуют с водными растворами. Как показывает опыт, легче всего, особенно при обычных температурах, осаждаются две гидратированные соли – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, при условии что степень пересыщения по отношению к гидроксилапатиту достаточно высока, так что количество указанных солей в системе значительно превышает их растворимость. Обычно эти соли постепенно переходят в более стабильные формы, но такой переход происходит очень медленно. Если образуется какая-либо другая соль, то без учета этого обстоятельства предсказать состав раствора на основании одних лишь данных по растворимости может оказаться невозможным. Все сказанное справедливо и в том случае, когда данная соль метастабильна по отношению к гидроксилапатиту или другим фосфатам кальция (при условии, что скорость ее растворения велика по сравнению со скоростями осаждения более стабильных солей).

Содержащиеся в растворе ионы, отличные от кальция и фосфата, несколькими путями влияют на растворимость твердых фаз.

1. Наиболее важным фактором, вероятно, является кислотность или основность этих компонентов. Объясняется это тем, что концентрация иона PO_4^{3-} сильно подавлена относительно низкими концентрациями водородных ионов. Как показано ниже, концентрация кальция и фосфата в растворе, насыщенном по отношению к гидроксилапатиту, при pH порядка 4 может достигать 10^{-1} моль/л. Далее также будет показано, что в присутствии некоторых других компонентов одним из главных факторов, определяющих растворимость любого фосфата кальция в данном растворе, является свободная кислотность (т.е. избыток кислоты над щелочью) или основность этих компонентов.

2. Ионы кальция и фосфат-ионы участвуют в образовании ионных пар или комплексов как между собой, так и с другими возможными компонентами. Из-за несовершенства теории ионных растворов трудно установить наличие или отсутствие тех или иных ионных пар кальций – фосфат. Эта неопределенность связана с тем, что концентрации указанных ионных пар обычно весьма низки (менее 10 – 20% общего содержания кальция или ортофосфата в растворе), а также с тем, что ионные активности приходится находить путем приближенных термодинамических расчетов. Однако мы можем с определенной уверенностью утверждать, что эти ионы действительно образуют пары, поскольку многочисленные исследования [26, 36 – 38, 42, 44, 53] тройной системы $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O при 5, 15, 25 и 37 °C пока-

зали, что растворимости четырех вышеупомянутых фосфатов кальция описываются достаточно точно, если принять, что в растворе присутствуют ионные пары $CaHPO_4^0$ и $CaH_2PO_4^+$. При pH выше 7 – 8 ионная пара $CaPO_4^-$ может присутствовать в значительных концентрациях [12]. Известно, что фосфат-ионы образуют стабильные комплексы с различными многовалетными катионами, присутствующими в природных водах (например, с железом и алюминием). Ионы кальция образуют комплексы со сравнительно ограниченным числом анионов, имеющихся в естественных водоемах, прежде всего с органическими ионами, а также, возможно, полифосфат-ионами. Карбонат-ионы вследствие их повсеместного присутствия во всех природных водах следует рассматривать отдельно, поскольку вопрос о стабильности ионных пар кальций – карбонат до сих пор не вполне ясен [30, 32].

3. Присутствие других ионов увеличивает ионную силу раствора, влияя тем самым на растворимость, но обычно в меньшей степени, чем два первых фактора. Высокая ионная сила двояко влияет на равновесия: а) растворимость увеличивается вследствие уменьшения коэффициентов активности ионов и б) распределение фосфат-ионов среди различных возможных типов соединений изменяется, поскольку коэффициент активности у такого многовалентного иона, как PO_4^{3-}, изменяется больше, чем, скажем, у иона $H_2PO_4^-$. Подтверждением последнего эффекта является характер влияния ионной силы на относительную растворимость кислого фосфата кальция, например $CaHPO_4$, по сравнению с более основным, например с $Ca_5(PO_3)OH$, а также характер влияния ионной силы на кажущееся отклонение от электронейтральности [см. уравнение (12)]. Все эти эффекты малы, и, чтобы их можно было учесть, необходимы точные данные.

Наконец, такие нетермодинамические факторы, как скорости растворения и осаждения, факторы, препятствующие образованию зародышей или росту кристаллов, скорости переноса ионов, превращение метастабильных фаз в более устойчивые, делают эти системы трудными для экспериментального исследования и требуют осторожной интерпретации результатов.

Перечисление этих трудностей дается здесь лишь для того, чтобы подчеркнуть необходимость использования надежной термодинамической обработки, химически и физически верной модели и систематического подхода, что поможет внести ясность в проблему и избежать существенных ошибок.

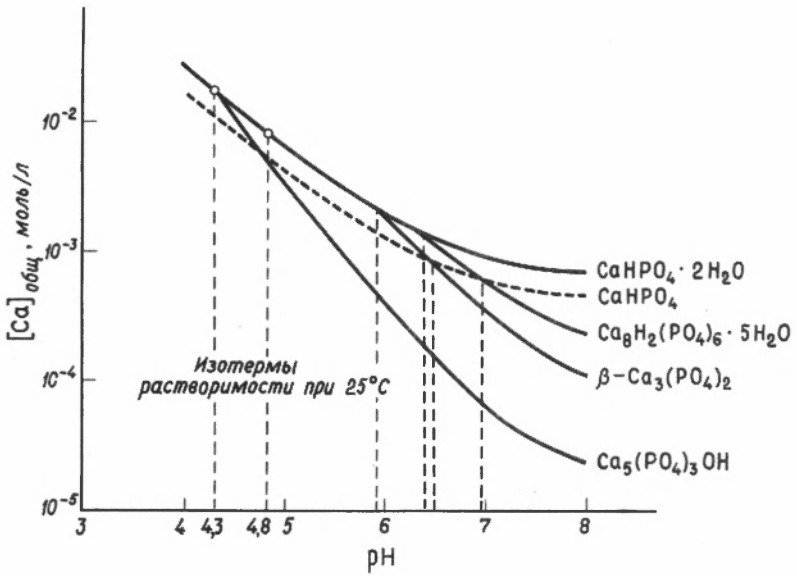
ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ

Как отмечено выше, практический интерес представляют пять твердых фосфатов кальция, рассматриваемых в качестве умеренно растворимых солей, относительно устойчивых в водных системах. Общепринято, что наименее растворимой из этих солей является гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$. Кроме того, в эту группу входят следующие соединения, перечисленные в порядке возрастания растворимости при нормальных условиях: β-трикальцийфосфат, или витлокит, β-$Ca_3(PO_4)_2$; октакальцийфосфат $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$; безводный дикальцийфосфат, или монетит, $CaHPO_4$; дигидрат дикальцийфосфата, или брушит, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Некоторые исследователи пытались игнорировать тот факт, что каждая из этих солей имеет свои особенности, в том числе свою растворимость в зависимости от состава раствора, температуры и давления. Так, хотя $Ca_5(PO_4)_3OH$ наиболее устойчив в различных естественных условиях, он менее устойчив, т.е. более растворим, чем $CaHPO_4$ и $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, в достаточно кислом растворе. Как будет показано далее, величина pH, при которой относительная стабильность двух солей изменяется на обратную (точка сингулярности), зависит от концентрации других компонентов. Значения кажущейся константы растворимости $Ca_5(PO_4)_3OH$ в растворе более кислом, чем это соответствует точке сингулярности, может сильно отличаться от типичного для этой соли; образование более кислых фосфатов кальция, особенно в виде поверхностных пленок, может вести к завышению кажущейся константы растворимости. Этот эффект становится более выраженным, если для растворения сравнительно небольшого количества более кислого фосфата кальция требуется значительный объем водной фазы или если удаление кислого фосфата кальция путем превращения в гидроксилапатит может происходить лишь в слабой степени, поскольку скорость роста кристаллов последнего, по-видимому, невелика.

Эти факты не всегда в должной мере учитывались; кажущееся аномальное поведение могло дать некоторым исследователям [16, 31, 45, 49] повод заключить, что свойства фосфатов кальция вообще и $Ca_5(PO_4)_3OH$ в частности не вполне постоянны. На самом деле, как показывают измерения растворимости хорошо очищенных веществ [26, 36 – 38, 42, 44, 53], оно вполне соответствует их обычным термодинамическим свойствам.

Приведенный выше порядок возрастания растворимостей солей справедлив только в ограниченном диапазоне pH. Это иллюстрирует

фиг. 1, где для пяти перечисленных выше солей приведена зависимость отрицательного логарифма концентрации кальция pCa в точке насыщения от pH [36 – 38, 41, 42, 44, 53]. Аналогичный вид имеет зависимость отрицательного логарифма общей концентрации ортофосфорной кислоты pP от pH раствора По таким графикам легко найти относительную растворимость солей при 25 °C для любых pH: однако важно помнить, что эти графики применимы только к тройным системам,

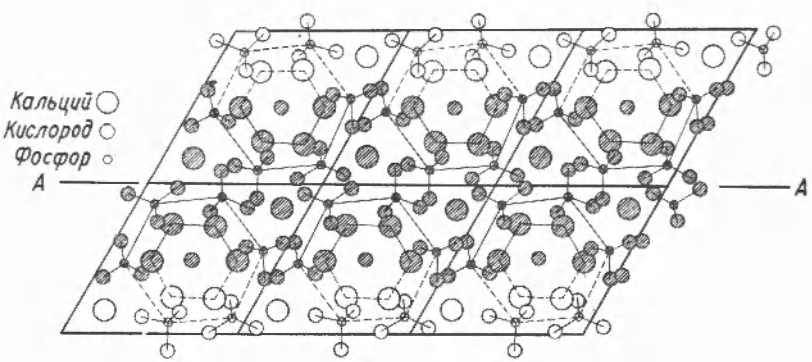


Ф и г. 1. Общая концентрация кальция и значения pH в тройной системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O при 25 °C, насыщенной различными фосфатами кальция.

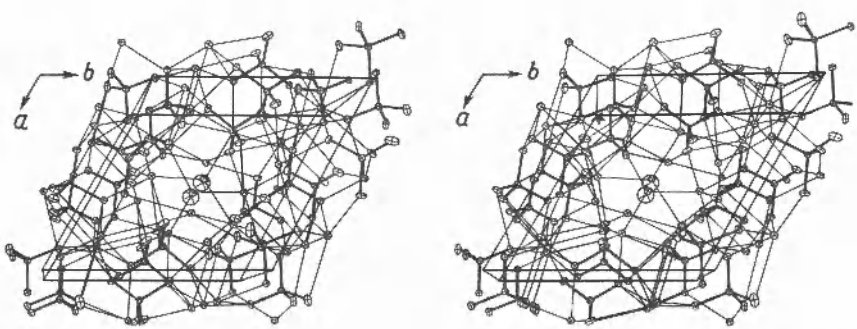
т.е. растворам, содержащим только ионы кальция, фосфата и воды. При pH 7 растворимость возрастает в следующем порядке: $Ca_5(PO_4)_3OH$, β-$Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, $CaHPO_4$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Если pH < 4,8, наиболее стабилен $CaHPO_4$, а если pH < 4,3, даже $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ становится более устойчивым, чем $Ca_5(PO_4)_3OH$. Значениям pH для различных точек сингулярности тройной системы соответствуют вертикальные штриховые линии. В области еще более высоких концентраций имеются четыре другие точки сингулярности, при которых растворимости двух монокальцийфосфатов $Ca(H_2PO_4)_2$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, обнаруживаемых лишь в условиях очень высокой кислотности, становятся меньше растворимостей $CaHPO_4$ и $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [7, 22].

Гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$

Гидроксилапатит является соединением, представляющим весьма большой интерес при рассмотрении большинства физиологических и других природных систем как прототип кристаллического материала зубной и костной ткани и многих минералов. Гидроксилапатит – конечный продукт превращения удобрений в почвах, и он, несомненно, влияет на осаждение фосфатов в пресноводных условиях и при очистке сточных вод. Чтобы яснее была видна связь между химическими свойствами гидроксилапатита и строением, на фиг. 2 показана его кристаллическая структура [29, 55 – 57] в проекции на *c*-плоскость (на фиг. 3 – в стереоскопическом изображении). Часть атомов на фиг. 2



Ф и г. 2. Структура гидроксилапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$, проекция на *c*-плоскость. *Показано шесть элементарных ячеек. Линия A–A определяет плоскость совместимости со структурой октакальцийфосфата.*



Ф и г. 3. Стереоскопическое изображение структуры гидроксилапатита (приближенный вид сверху вдоль оси *c*).

Эллипсоиды большего размера вблизи центра диаграммы представляют атомы водорода, а эллипсоиды меньшего размера – атомы кислорода OH-*группы.*

заштрихована для того, чтобы показать их связь с $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, что обсуждается ниже. Стереоскопическая иллюстрация позволяет увидеть группы ионов в трехмерной перспективе. Эллипсоид, соответствующий каждому атому, изображает его кажущееся тепловое движение. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы и состоит из следующих групп ионов: а) двух ионов OH^-, находящихся на гексагональной оси в центре структуры (кислород иона OH^- лежит примерно на 0,3 Å выше или ниже плоскости, проходящей через три ближайших иона кальция; водород гидроксила претерпевает сильное колебательное движение и находится еще дальше от кальциевого треугольника); б) шести атомов кальция в виде двух треугольников, разделенных расстоянием в половину шага ячейки и поворотом на 60°; в) шести групп PO_4 в виде двух треугольников, аналогичных кальциевым; г) четырех атомов кальция, образующих пары, которые располагаются на тригональных осях вблизи углов ячейки, показанной на фиг. 2 и 3.

Исходя из расположения этих четырех групп атомов, легко представить себе структуру гидроксилапатита. В тесном родстве с ним находится фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ – минерал, также заслуживающий здесь упоминания. Он отличается от гидроксилапатита тем, что ионы OH^- замещены в нем на ионы F^-, расположенные в центрах и, следовательно, в плоскостях кальциевых треугольников, а не смещены на 0,3 Å. Смещение ионов OH^- из центров кальциевых треугольников в $Ca_5(PO_4)_3OH$ вносит некоторую разупорядоченность в трехмерную структуру этих ионов, что, возможно, влияет на растворимость гидроксилапатита вследствие изменения его энтропии и внутренней энергии. Эта разупорядоченность может быть усилена частичным замещением OH^- на ионы F^- или O^{2-} или на вакансии.

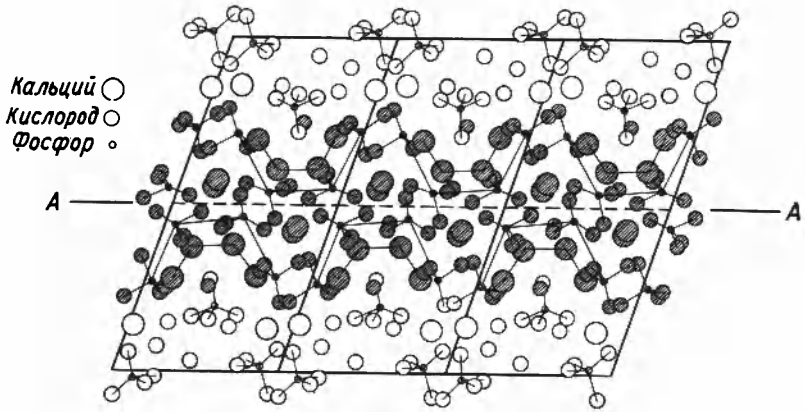
Естественно, можно ожидать что все OH^--группы данного ряда располагаются в одном направлении, поскольку это обеспечивает максимальное разделение протонов сопряженных OH^--групп. В то же время ион F^- или O^{2-}, расположенный в плоскости кальциевого треугольника, может действовать как центр инверсии благодаря водородной связи с OH^--группами с обеих сторон плоскости. Такая группировка атомов может уменьшить энтальпию и увеличить энтропию по сравнению с простым твердым раствором и в результате значительно уменьшить растворимость. В нескольких работах по исследованию растворимости гидроксилапатита, приготовленного в лаборатории, показано, что его растворимость описывается обычным образом. Однако накапливаются доказательства того, что эмаль – об-

разующийся in vivo апатит с самой высокой степенью кристалличности – имеет различную растворимость, несмотря на лишь незначительное присутствие фторида. Это обстоятельство можно объяснить наличием дефектов кристаллической решетки и примесей (например, карбоната), наличием других фосфатов кальция или влиянием размера частиц. Более того, о влиянии ионов F^- на растворимость смесей фторапатит – гидроксилапатит можно сказать лишь то, что такие смеси обычно образуются в присутствии ионов F^- и поэтому более стабильны, чем чистый гидроксилапатит. Такая неопределенность значительно затрудняет применение принципов растворимости к пресноводным растворам.

Октакальцийфосфат $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$

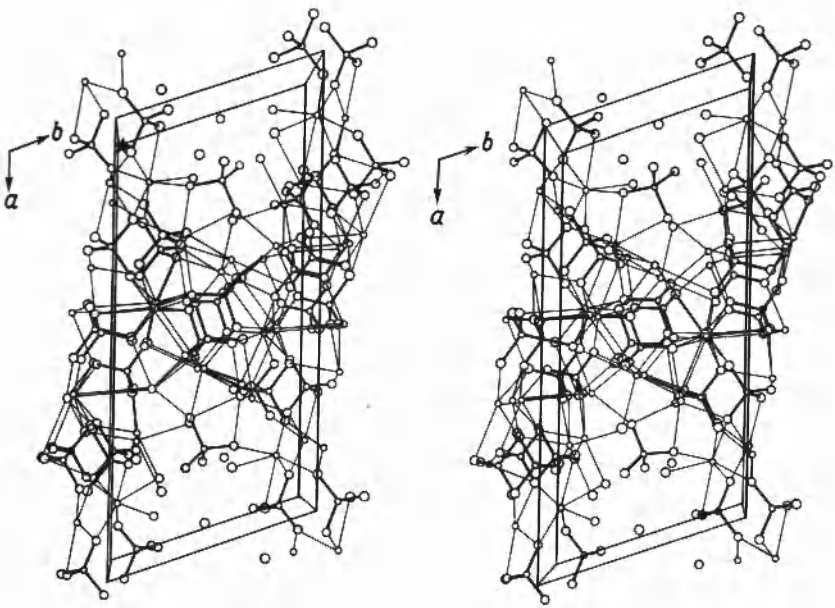
Структура этой соли, родственная структуре гидроксилапатита, показана на фиг. 4 в проекции, а на фиг. 5 в стереоскопичном изображении. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Положение заштрихованных атомов на фиг. 4 весьма близко к положению заштрихованных атомов в структуре гидроксилапатита (фиг. 2). Наличие такого слоя в $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ допускает эпитаксическое сходство с гидроксилапатитом [8, 9]. Полагают, что образующиеся вследствие этого поверхностные слои и внутрикристаллические смеси и вызывают путаницу в данных о составе и свойствах гидроксилапатита. Незаштрихованные атомы на фиг. 4, по существу, не связаны со структурой гидроксилапатита. В химическом отношении интересна молекула воды (O (43) в работе [25]) в связи с тем, что это положение может быть занято лишь частично и возможно некоторое изменение химических свойств октакальцийфосфата.

По-видимому, вследствие подобия этих двух структур $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ может принимать участие в образовании зародышей кристаллов и их росте как предшественник гидроксилапатита; он может быть также переходным слоем между кристаллами гидроксилапатита и водной фазой. Полагают [6], что такая гидратированная структура, как октакальциевый фосфат, будет иметь меньшую межповерхностную энергию по сравнению с безводной ионной структурой гидроксилапатита. Поэтому октакальциевый фосфат может существенно влиять на другие свойства гидроксилапатита: а) оказывая воздействие на морфологию кристаллита, б) участвуя в реакциях с ионами фторидов и в) возможно, стабилизируя гидроксилапатит, вследствие чего он может находиться в воде в виде очень мелких кристаллитов – одно из важных свойств гидроксилапатита, придающих ему свойства коллоида.



Ф и г. 4. Структура октакальцийфосфата $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, проекция вдоль оси *c*

Показаны три элементарные ячейки. Линия A –A определяет плоскость совместимости со структурой гидроксилапатита.



Ф и г. 5. Стереоскопическое изображение структуры октакальцийфосфата (приближенный вид сверху вдоль оси *c*).

Группа PO_4 обозначена жирными линиями, а атомы кальция — кружочками меньшего размера, чем атомы кислорода.

Дополнительные сведения о путях, которыми октакальцийфосфат может усложнять химические свойства гидроксилапатита, можно получить, рассматривая различные процессы, приводящие к осаждению гидроксилапатита из водных растворов. Предположено три механизма образования гидроксилапатита [6].

1. Один из этих механизмов легко воспроизводится в лабораторных условиях. Сначала осаждают октакальцийфосфат (например, гидролизом $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ или титрованием раствора, содержащего кальций, раствором фосфата при комнатной температуре и примерно нейтральном pH). Полученный октакальцийфосфат можно гидролизовать до гидроксилапатита кипячением или обработкой раствором щелочи. В процессе такой обработки более крупные кристаллы октакальцийфосфата покрываются пленкой гидроксилапатита, что затрудняет полный гидролиз, и состав полученного продукта может оказаться промежуточным для этих двух солей. Важной особенностью описанного процесса является то, что он имеет тенденцию происходить in situ с образованием псевдоморфоз; в результате полученный кристалл гидроксилапатита имеет пластинчатую или лезвиеподобную морфологию исходного октакальцийфосфата, что является важным показателем предыстории такого кристалла.

2. Второй и наиболее убедительный процесс – непосредственный рост кристаллов гидроксилапатита, исключающий образование промежуточных фаз, таких, как октакальцийфосфат. Во многих условиях этот процесс очень медленный или неэффективный; по-видимому, содержащиеся в озерных или речных водах ионы карбоната, магния и полифосфата подавляют осаждение гидроксилапатита.

3. Третий процесс можно рассматривать как комбинацию первых двух; он включает последовательные стадии осаждения слоя октакальцийфосфата толщиной в элементарную ячейку на плоскости (100) гидроксилапатита, за которым следует гидролиз октакальцийфосфата до гидроксилапатита. Затем этот процесс может повторяться, причем каждый раз слой октакальцийфосфата толщиной в одну элементарную ячейку превращается в слой гидроксилапатита, толщина которого равна двум элементарным ячейкам. Данный механизм [6] учитывает структурное сходство соединений и то обстоятельство, что прямое осаждение гидроксилапатита, по-видимому, очень затруднено.

Существенную роль в первом и третьем из описанных процессов играют ионы фтора, которые обычно ускоряют гидролиз октакальцийфосфата до апатита. Этот процесс частично объясняет [6], почему даже чрезвычайно малые количества фтора в зубной эмали могут

столь значительно ослаблять кариес. Пресноводные условия также могут облегчить образование октакальцийфосфата как промежуточного соединения, предшествующего гидроксилапатиту, так как при низких температурах, по-видимому, предпочтительнее происходит рост октакальцийфосфатов. Следовательно, этот механизм и роль ионов фтора, о которой говорилось выше, являются важными факторами в кинетике осаждения в естественных водоемах.

Витлокит β-$Ca_3(PO_4)_2$

Подобно гидроксилапатиту, β-$Ca_3(PO_4)_2$ – минерал [24, 25]. Несколько необычно то обстоятельство, что катионы меньшего размера по сравнению с кальцием (в особенности Fe^{2+} и Mg^{2+}), по-видимому, либо делают его более стабильным, либо способствуют его образованию в водных средах. В течение длительного времени не удавалось прийти к единому мнению о составе витлокита ввиду противоречия между константами элементарной ячейки и кажущейся симметрией [35]. Недавно проведенные исследования структуры разрешили сомнения как относительно неопределенности структуры, так и относительно причин стабилизирующего действия малых катионов.

Измерения растворимости, выполненные на чистых солях [53], показали, что при pH чуть выше 6 (см. фиг. 1) в ряду малорастворимых фосфатов витлокит стоит непосредственно после гидроксилапатита. Поэтому вполне допустимо, что при соответствующих условиях он может быть промежуточной фазой при образовании гидроксилапатита. Следует специально рассмотреть это соединение в тех модификациях, в которых оно образуется в процессе обработки бытовых и промышленных сточных вод, где присутствие Fe^{2+} и Mg^{2+} может облегчить образование β-$Ca_3(PO_4)_2$.

Брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

В обычных условиях брушит – наиболее растворимая из пяти рассматриваемых здесь солей, тем не менее она заслуживает особого внимания; по-видимому, кинетика роста кристаллов этой соли такова, что она образуется легко. Поэтому брушит обнаруживают даже в таких системах, где он метастабилен по сравнению с другими четырьмя фосфатами. Еще одной важной особенностью этого соединения, как и октакальцийфосфата, является присутствие гидратной воды. Вероятно, присутствие этой воды может уменьшать межповерхностную энергию указанных солей, когда они находятся в водных

системах. Это обычно повышает относительную стабильность гидратированных солей, когда частички их чрезвычайно малы, т.е. при образовании зародышей кристаллов и на начальных стадиях роста. Так, возможно, что одна из рассматриваемых солей на самом деле более устойчива, чем гидроксилапатит на начальной стадии образования. Во всяком случае, простой лабораторный эксперимент показывает, что вначале образуется брушит (или октакальцийфосфат), а затем более стабильные безводные соли либо в результате гидролиза in situ, как в случае перехода от октакальцийфосфата к гидроксилапатиту, либо через стадию растворения с последующей стадией осаждения, как это, по-видимому, бывает в случае превращения брушита в одну из более нерастворимых форм.

Монетит $CaHPO_4$

Хотя эта соль всегда более устойчива, чем брушит (исключение возможно лишь при очень высоких давлениях и температурах ниже 5 °С), она встречается обычно реже. Отчасти это объясняется тем, что монетит довольно трудно определить рентгеноструктурными методами. Для его идентификации целесообразнее использовать петрографическую микроскопию, так как двупреломление монетита относительно высоко [52]. Эта соль редко встречается в пресных водах, что вызвано двумя причинами: а) интервалы pH, при которых соль наиболее устойчива (от 5 до 1), необычны для озер и рек и б) метастабильность монетита по сравнению с несколькими другими фосфатами кальция не компенсируется большой скоростью роста кристаллов, как это наблюдается в случае брушита.

Аморфный фосфат кальция

В последние годы значительное внимание уделяется тому обстоятельству, что осажденные фосфаты кальция часто не обнаруживают кристаллических свойств. Предполагается [19 – 21], что состав этих продуктов близок к составу $Ca_3(PO_4)_2$, только они содержат значительное количество воды. К аморфным фосфатам кальция неприменим закон произведения растворимости, даже если они имеют вполне определенный состав, поскольку вряд ли величина стандартной свободной энергии растворения (на моль) соответствует требуемой. Едва ли можно полагать, что аморфный фосфат кальция – вещество, столь нечетко определенное, – будет обладать определенными термодинамическими свойствами. Трудно сказать, оказывают ли такие

соединения существенное влияние на состав осадков в пресных водах. По-видимому, аморфные фосфаты кальция почти всегда метастабильны по отношению ко всем пяти вышеописанным, умеренно растворимым фосфатам кальция, и поэтому могут образовываться, только если а) раствор так сильно пересыщен, что скорость реакций слишком велика, чтобы образовывались кристаллы какой-либо четко определенной кристаллической фазы, или б) раствор умеренно пересыщен, но присутствующие ингибиторы препятствуют образованию других фаз.

Карбонат кальция

Кальцит и арагонит — два наиболее распространенных безводных карбоната кальция. Следует иметь в виду, что в процессе осаждения из водного раствора может образовываться несколько других безводных форм, включая ватерит, несколько кальцитовых модификаций высокого давления [14, 15] и многократно сдвойникованные разновидности со структурой арагонита. В образовании зародышей при росте кристаллов, вероятнее всего, участвуют две гидратированные соли: $CaCO_3 \cdot H_2O$ [51, 39, 33] и $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ [3, 18]; этому могут способствовать а) такие свойства, как межповерхностная энергия и кинетика роста, и б) такие условия, как низкая температура, высокое давление и наличие замедлителей кристаллизации (Mg^{2+} и полифосфатов), которые подавляют рост безводных солей в большей степени, чем рост кристаллов гидратированных солей.

ЖИДКАЯ ФАЗА

Определение компонентов

Для удобства определения активностей или химических потенциалов компонентов мы выбрали для описания тройную систему, содержащую $Ca(OH)_2$, H_3PO_4 и H_2O. Долгое время для описания тройной системы использовали CaO, P_2O_5 и H_2O. Однако в разбавленных растворах активности и химические потенциалы окислов не могут быть представлены так наглядно и выражены так просто, как активности и химические потенциалы $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4, которые могут быть определены следующим образом:

$$A_{Ca(OH)_2} = (Ca^{2+})(OH^-)^2, \quad (1)$$

$$A_{H_3PO_4} = (H^+)^3(PO_4^{3-}), \quad (2)$$

$$A_{H_2O} = (H^+)(OH^-), \quad (3)$$

$$\mu_{Ca(OH)_2} = \mu^\circ_{Ca(OH)_2} + RT \ln(Ca^{2+})(OH^-)^2, \quad (4)$$

$$\mu_{H_3PO_4} = \mu^\circ_{H_3PO_4} + RT \ln(H^+)(PO_4^{3-}), \quad (5)$$

$$\mu_{H_2O} = \mu^\circ_{H_2O} + RT \ln(H^+)(OH^-). \quad (6)$$

(Здесь и далее круглые скобки означают активность ионов, а квадратные – концентрации.)

Химический потенциал любого компонента, будь то слабый или сильный электролит, можно выразить через произведение растворимости. Из этого следует, что химический потенциал кислотного или основного компонента возрастает или падает при изменении pH, даже если концентрация компонента остается постоянной. Далее будет приведена графическая зависимость, иллюстрирующая этот эффект на примере $Ca(OH)_2$, химический потенциал которого уменьшается вдоль изотермы, в то время как концентрация кальция увеличивается более чем в 1000 раз. Поэтому важно четко различать концентрацию компонента и его химический потенциал. Хотя влияние указанных параметров главным образом рассматривается при обсуждении процессов неорганической химии, им следует уделять больше внимания, чем это делается сейчас, при обсуждении процессов метаболизма, где различия химических потенциалов также являются движущей силой процессов диффузии и химических реакций.

Величины химических потенциалов в тройной системе определяются сравнительно легко, поскольку концентрации кальция и фосфата и pH можно измерить непосредственно. Для расчета активностей индивидуальных ионов по эмпирическим соотношениям уравнений Дебая – Хюккеля или Дэвиса [см. 37] необходимо знать только ионную силу. В этих расчетах следует использовать константы равновесия для диссоциации H_3PO_4 и для возможных ионных пар кальций – фосфат.

Применение полученных при изучении тройной системы констант равновесия к системам, содержащим дополнительные компоненты, описано ниже (в последующих разделах). Однако уже здесь следует отметить, насколько трудно определять концентрации компонентов в природных водах. Фосфат, например, может содержаться в природных водах во многих других формах, таких, как а) органически связанный фосфат, б) диспергированный продукт, в) адсорбированный на диспергированном веществе, г) комплексные ионы, д) поли- или

метафосфаты. Только "свободный" ортофосфат и ион ортофосфата в паре с кальцием (содержание которых обычно можно вычислить) должны рассматриваться как вещества, влияющие на растворимость соли фосфата кальция.

Выбор компонентов для описания системы — задача непростая. Хотя нейтральные соли и компоненты, не образующие ионы, не влияют существенно на растворимость и ими часто можно пренебречь, некоторые компоненты, присутствуя даже в очень низких концентрациях, могут привести к образованию новых фаз, которые будут влиять на характер равновесия. Примером такого соединения служит HF, в присутствии которого образуется нерастворимый фторапатит (или твердые растворы фторапатит — гидроксилапатит). Обычно для изучения системы следует выбирать такие компоненты, как кислоты и основания, поскольку именно кислотность или щелочность среды является основным фактором, влияющим на растворимость фосфатов или карбонатов из-за их влияния на степень диссоциации кислот H_3PO_4 и H_2CO_3. Исключение составляют те компоненты, которые образуют растворимые комплексы или нерастворимые осадки. Как показано ниже, влияние кислотных или основных дополнительных компонентов легче оценить, объединив их в одну переменную, которую называют отклонением от электронейтральности.

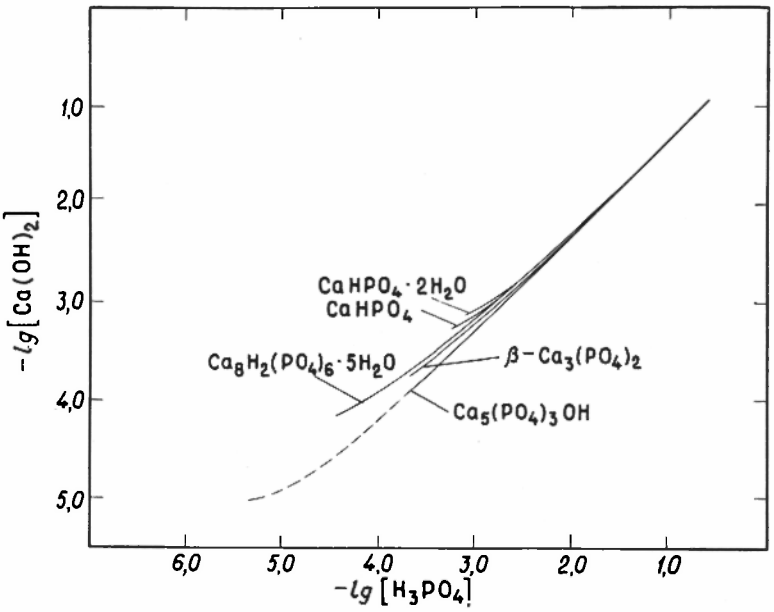
Изотермы растворимости

Выше уже упоминалось о некоторых трудностях, которые возникают при рассмотрении растворимости фосфатов кальция, в связи с тем, что фосфорная кислота и слабая, и многоосновная. Теперь рассмотрим этот вопрос, исходя из основного положения физической химии.

Правило фаз Гиббса применительно к трехкомпонентным системам, в которых твердая и жидкая фазы находятся в равновесии при определенных температуре и давлении, допускает только одну степень свободы. Это легко видеть из фиг. 6, где дан логарифмический график концентрации гидроокиси кальция как функции концентрации фосфорной кислоты. Составы растворов, насыщенных по отношению к гидроксилапатиту, представлены линией, обозначенной $Ca_5(PO_4)_3OH$. Тот факт, что равновесные составы описываются линией (изотермой), является следствием единственной степени свободы. Таким образом, если концентрации $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 или pH насыщенного раствора точно определены, то состав раствора полностью фиксируется точкой, где этот состав или pH пересекает изотерму. Вдоль этой изотермы химический потенциал гидроксилапатита постоянен,

даже если концентрации компонентов $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 меняются больше чем на три порядка. Это действительно так, поскольку насыщение требует, чтобы выполнялось равенство

$$\Delta F^{\circ}_{\Gamma A} + 9\mu_{H_2O} = 5\mu_{Ca(OH)_2} + 3\mu_{H_3PO_4}, \qquad (7)$$



Ф и г. 6. Фазовая диаграмма для тройной системы $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O при 25 °С, показывающая изотермы растворимости для солей $Ca_5(PO_4)_3OH$, β-$Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, $CaHPO_4$ и $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.
Концентрации компонентов даны в моль/л. Пунктирная линия построена по вычисленным точкам.

где $\Delta F^{\circ}_{\Gamma A}$ – стандартная свободная энергия растворения гидроксилапатита. Эта связь является прямым следствием предположения, что раствор насыщен по отношению к гидроксилапатиту, и поэтому реакция

$$Ca_5(PO_4)_3OH\,(тв.) + 9\,H_2O\,(жидк.) = 5\,Ca(OH)_2\,(aq) + 3H_3PO_4\,(aq) \qquad (8)$$

не сопровождается изменением свободной энергии. В разбавленных растворах μ_{H_2O}, химический потенциал воды, по существу, является постоянной величиной.

Можно отчетливо представить себе гипотетический процесс, в котором изменение состава направлено в область высоких концентра-

ций и низких pH (вдоль изотермы вверх направо) и равновесие все время сохраняется. В этом процессе пятикратное уменьшение химического потенциала $Ca(OH)_2$ полностью компенсируется трехкратным увеличением химического потенциала H_3PO_4. Химический потенциал $Ca(OH)_2$ уменьшается во время этого процесса вследствие того, что pH оказывает большее влияние на химический потенциал $Ca(OH)_2$, чем его концентрация.

Изотерма разделяет область пересыщения по отношению к гидроксилапатиту (вверх и влево от изотермы на фиг. 6) и область недосыщения. В области недосыщения реакция, определяемая уравнением (8), будет, по-видимому, сопровождаться уменьшением свободной энергии. Однако следует помнить, что уравнение (8) не единственная возможная реакция. На фиг. 6 даны изотермы и для других фосфатов кальция; эти изотермы характеризуют такой состав раствора солей, для которого реакция растворения – осаждения не должна сопровождаться изменением свободной энергии. Рассматриваемые изотермы имеют области положительного наклона в диапазоне концентраций, представляющих для нас первостепенный интерес; это обстоятельство является важной характеристикой фосфатных систем и следствием того, что фосфорная кислота представляет собой слабый электролит. То же положение применимо к растворимости кальциевых карбонатов и объясняет, почему растворимость карбоната кальция растет с увеличением парционального давления CO_2. В то же время наклон изотермы для соли сильной кислоты и сильного основания должен быть монотонно отрицательным во всем диапазоне (при отсутствии комплексообразования). Наклон изотермы для гидроксилапатита становится отрицательным, когда pH достигает величины, близкой к pK_3 фосфорной кислоты, но концентрация фосфатов при этом столь низка и значения pH столь высоки, что такая система не представляет интереса, если только речь не идет об обработке сточных вод известью.

Приведенные на фиг. 6 изотермы построены по экспериментальным данным; только для октакальцийфосфата изотерма рассчитана с использованием экспериментальной константы растворимости. Изотермы для всех солей, показанных на фиг. 6, почти совпадают в области высоких концентраций и низких pH. Поэтому, чтобы избежать такого положения изотерм, необходимо использовать график типа показанного на фиг. 1. То обстоятельство, что эти изотермы почти накладываются друг на друга на фиг. 6, объясняется особыми свойствами фосфорной кислоты, и его можно использовать для получения дополнительной информации о данной системе (см. разд. "Электронейтральная поверхность").

Далее рассмотрим систему, в которой в равновесии с жидкой фазой находятся две твердые фазы.

Сингулярные точки

Согласно правилу фаз, как было отмечено выше, в случае единственной равновесной твердой фазы трехкомпонентная система имеет одну степень свободы; присутствие второй равновесной твердой фазы уменьшает число степеней свободы на единицу, так что система становится инвариантной (при заданных температуре и давлении). Это представлено на фиг. 1 точкой пересечения, где изотермы двух твердых фаз пересекаются; состав в точке пересечения известен как сингулярная точка. На фиг. 1 показано шесть сингулярных точек. На фиг. 6 также имеются сингулярные точки, но их нельзя различить из-за почти полного наложения изотерм. Можно приближенно найти три дополнительные сингулярные точки, экстраполируя изотермы $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_8H_2(PO_4)_6\cdot 5H_2O$ и β-$Ca_3(PO_4)_2$ (фиг. 1) к точкам, где они пересекаются. Однако метастабильность перечисленных соединений по отношению к $CaHPO_4\cdot 2H_2O$ и $CaHPO_4$ (и легкость, с которой $CaHPO_4\cdot 2H_2O$ осаждается) придает им не более чем теоретическое значение. Инвариантность концентраций Ca и P и величины pH в сингулярной точке нарушается, если система содержит более трех компонентов. Далее будет показано, что непостоянство концентраций этих компонентов не означает, что их химические потенциалы меняются в сингулярной точке.

В сингулярной точке насыщение в отношении двух твердых фаз требует, чтобы удовлетворялись уравнения произведений растворимости обеих фаз. Так, в сингулярной точке для $Ca_5(PO_4)_3OH$ и $CaHPO_4$, например, мы имеем

$$(Ca^{2+})^5(PO_4^{3-})^3(OH) = K_{ГА} \qquad (9)$$

и

$$(Ca^{2+})(HPO_4^{2-}) = K_M \qquad (10)$$

или

$$(Ca^{2+})(H^+)(PO_4^{3-}) = K_M K_3, \qquad (11)$$

где $K_{ГА}$ и K_M – произведения растворимости гидроксилапатита и монетита соответственно, а K_3 – третья константа диссоциации фосфорной кислоты. Разделив уравнение (9) на третью степень уравнения (11) и подставив $K_в$ вместо $(H^+)(OH^-)$, получим

$$(Ca^{2+})(OH^-)^2 = K_{ГА}^{1/2}\left(\frac{K_в}{K_м K_з}\right)^{3/2}; \qquad (12)$$

далее разделим уравнение (9) на пятую степень уравнения (10):

$$(H^+)^3(PO_4^{3-}) = (K_м K_з)^{5/2}\left(\frac{K_в}{K_{ГА}}\right)^{1/2}. \qquad (13)$$

Из этих уравнений становится ясным, что химические потенциалы $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 фиксируются в сингулярной точке при заданных температуре и давлении, так как добавление других компонентов не меняет величины правых частей уравнений (12) и (13).

Наличие сингулярных точек является важной особенностью системы, так как они представляют составы с относительно высокой вероятностью. Это прямой результат явления метастабильности. Вот пример, иллюстрирующий данное положение. Рассмотрим насыщенный в отношении гидроксилапатита раствор, pH которого меньше, чем pH для его сингулярной точки с брушитом (т.е. левее точки с pH 4,3 на фиг. 1). Раствор пересыщен по отношению к брушиту, который поэтому может выпадать в осадок, в результате чего раствор станет недосыщенным по отношению к гидроксилапатиту. Растворение основной соли, гидроксилапатита, и осаждение кислой соли, брушита, вызовет повышение pH. Этот процесс продолжается до тех пор, пока pH и состав раствора не достигнут сингулярной точки.

Напротив, брушит в растворе со значением pH выше соответствующего сингулярной точке вызывает осаждение гидроксилапатита; последующее растворение брушита вызовет понижение pH, и этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнута сингулярная точка.

Соотношения, подобные уравнениям (12) и (13), могут быть получены для сингулярных точек любых пар кальциевых фосфатов. Химический потенциал $Ca(OH)_2$ или H_3PO_4 остается постоянным, хотя для каждой пары он имеет различное значение. Согласно уравнению (12), активность иона кальция в сингулярной точке должна возрасти в 100 раз при 10-кратном увеличении активности иона водорода. Это увеличение может вызываться только присутствием в растворе других компонентов (например, HCl, H_2CO_3, H_2SO_4); соответственно активность PO_4^{3-}-иона уменьшается в присутствии этих анионов. Рассмотренная зависимость будет более понятной, если учесть, что заряд постороннего аниона уравновешивается зарядом кальция, концентрация которого выше. Следствием большей активности иона кальция

является более низкая активность PO_4^{3-}-иона, согласно уравнениям (9) и (11). Аналогично, согласно уравнению (13), активность PO_4^{3-}-иона увеличивается, а активность ионов кальция и водорода уменьшается в присутствии таких компонентов, как NaOH, KOH и $Mg(OH)_2$. Поскольку на состав и pH сингулярной точки раствора влияет присутствие других ионов, уравнения (12) и (13) особенно пригодны для установления pH сингулярной точки раствора, в котором концентрация других анионов, таких, как карбонаты и сульфаты, значительно выше концентрации фосфата, как это бывает часто в природных водах. Обратите внимание на направление этого влияния. Избыток добавленного аниона увеличивает активность ионов кальция и водорода, а избыток добавленного катиона – активность PO_4^{3-} и pH.

Поскольку $Ca(OH)_2$ всегда присутствует как твердая фаза в тройной системе, она, вероятно, может сосуществовать с гидроксилапатитом в соотношении, отвечающем сингулярной точке, что представило бы интерес при обработке бытовых сточных вод известью. Однако эта область системы недостаточно изучена, так как концентрации фосфата слишком низки, чтобы их удобно было измерять.

"Электронейтральная поверхность"

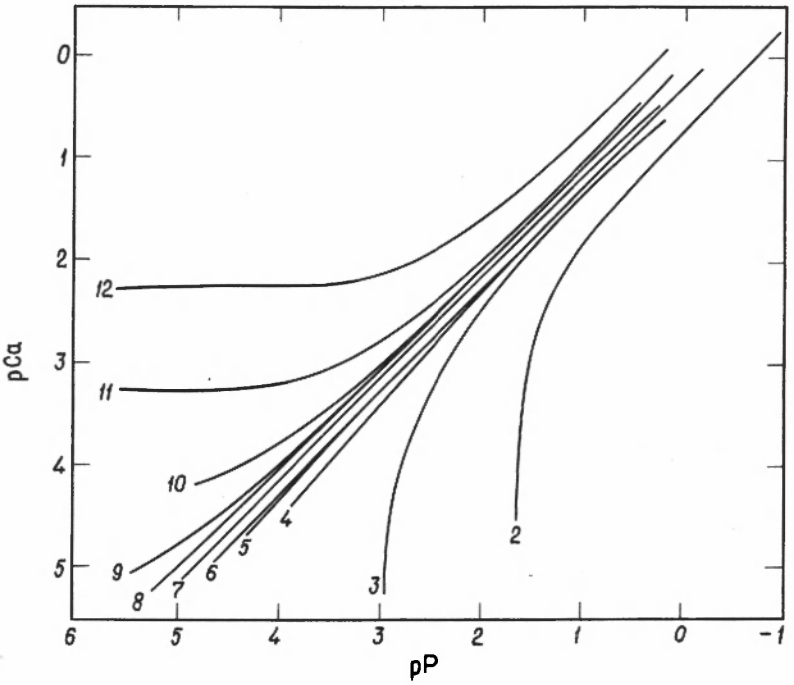
Зная константы диссоциации фосфорной кислоты и константы устойчивости ионных пар кальций–фосфат, можно было бы рассчитать pH любого разбавленного раствора, для которого даны концентрации $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4. Более того, используя зависимость $-\lg[Ca(OH)_2]$ от $-\lg[H_3PO_4]$, (как это сделано на фиг. 6) и pH (в третьем направлении), можно определить поверхность в трехмерном пространстве. Эту поверхность можно изобразить (фиг. 7) с помощью определяющих ее контуры линий постоянных pH. Хотя такую поверхность правильнее было бы назвать pH-поверхностью, она известна [4] как электронейтральная поверхность, поскольку для того, чтобы можно было рассчитать значение pH в любой точке, должно выполняться условие электронейтральности

$$[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH]^- - [H^+] - 2[Ca^{2+}] - [CaH_2PO_4^+] = 0. \qquad (14)$$

Более детально этот вопрос рассматривается в работе [4].

Важной особенностью электронейтральной поверхности является наличие двух крутых "склонов", где линии pH расположены очень

близко одна к другой в пределах pH от 4 до 10. Именно из-за этих крутых склонов изотермы (фиг. 6) перекрывают друг друга на больших участках. Эти изотермы, подобно точкам для полностью электронейтральных составов, должны лежать на электронейтральной поверхности. В тех областях, где поверхность очень крутая и выглядит так,



Ф и г. 7. Электронейтральная поверхность для тройной системы $Ca(OH)_2$ – H_3PO_4–H_2O.

Линии постоянных значений pH *представляют контуры поверхности в трехмерном пространстве, в котором* pH *— вертикальная координата. Цифрами у кривых даны соответствующие величины* pH.

как на фиг. 6, изотермы будут почти накладываться. Когда изотермы проектируются на ось pH (фиг. 1), они достаточно хорошо разделены. Диаграмма, подобная изображенной на фиг. 6, может быть рассчитана для определенных четырехкомпонентных составов и для других температур и давлений при использовании растворимости и константы образования ионных пар, полученных при изучении тройных систем.

Два крутых склона в пределах pH соответственно 4 – 6 и 8 – 9 разделяются более ровным участком, соответствующим pH 7. Поскольку pK_2 для фосфорной кислоты равно 7,20, очевидно, что выравнивание поверхности в этой области соответствует такому pH, где активности двух ионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} равны (система имеет максимум буферной емкости). Плоские поверхности при pH < 4 и pH > 10 отвечают областям буферных систем $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}. Таким образом, крутые склоны наблюдаются при величине pH, промежуточной для величины pK для кислоты. Соответственно система $Ca(OH)_2$–H_2CO_3–H_2O должна иметь крутой склон при pH ~ 8,3.

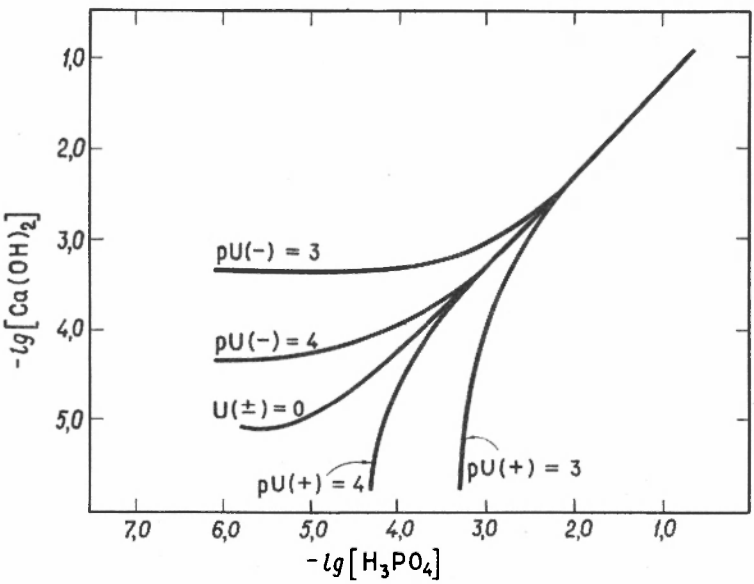
Наличие крутых склонов на изотермах, изображенных на фиг. 7, помогает интерпретировать экспериментальные данные, а также планировать эксперименты. Например, трудно сказать, насыщен ли раствор каким-то конкретным кальциевым фосфатом, если известна лишь концентрация кальция и фосфата: необходимо знать также и pH. Другими словами, в области составов, отвечающих крутым склонам изотерм, концентрации кальция и фосфата изменяются очень медленно, тогда как pH является переменной величиной с самой большой чувствительностью, и за ее изменениями надо наблюдать, контролируя достижение равновесия. Сказанное выше не относится, конечно, к многокомпонентной системе, которая содержит высокие концентрации буфера.

Другое использование диаграммы, показанной на фиг. 7, вытекает из факта, что растворы независимо от степени насыщения в отношении различных солей фосфата кальция ограничены в своем составе довольно узкой областью. Большинство интересующих нас растворов приходится на область pH 5 – 9, т.е. это область весьма высокой вероятности нахождения состава раствора. Это обстоятельство можно использовать для приблизительного расчета почти так же, как делалось при использовании изотермы. Присутствие других компонентов переместит крутую поверхность. Однако прежде, чем говорить о влиянии добавочных компонентов на вид изотермы, рассмотрим влияние добавочных компонентов в более общем плане.

Многокомпонентные системы

Изотермы, описывающие растворимость гидроксилапатита в присутствии постоянного количества четвертого компонента, показаны на фиг. 8. По причине, указанной ниже, количество четвертого компонента дано в виде отрицательного логарифма концентрации

$U(\pm)$ этого компонента, где $U(-)$ – кислота, а $U(+)$ – основание. Изотерма, обозначенная как $pU(0)$, точно соответствует изотерме для гидроксилапатита в трехфазной диаграмме (фиг. 6). Согласно правилу фаз, добавление четвертого компонента вводит вторую степень свободы, но ограничение концентрации этого компонента до определенной величины сводит количество степеней свободы опять до единицы. Таким образом, все растворы, содержащие 10^{-4} моль/л, например



Ф и г. 8. Рассчитанные изотермы растворимости для гидроксилапатита при 25 °С в обобщенной четырехкомпонентной системе, $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O–$U(\pm)$. *Концентрация (моль/л) кислоты или основания определяется по уравнениям (15) и (16).*

HCl, будут иметь состав, определенный линией $pU(-)$ 4, если они насыщены в отношении гидроксилапатита; растворы, содержащие 10^{-3} моль/л HCl, соответствуют изотерме, обозначенной $pU(-)$ 3. Эти изотермы лежат в области, пересыщенной (при условии, что HCl отсутствует) в отношении гидроксилапатита. Следовательно, в присутствии кислоты, как и можно было ожидать, растворимость гидроксилапатита увеличивается. Эти две изотермы рассчитаны при использовантт констант равновесия, полученных из тройной системы. Положение изотермы не изменится

сколько-нибудь значительно, если HCl заменить на HNO_3 или на любую другую сильную кислоту той же нормальности (при отсутствии специфических взаимодействий кислоты с ионами кальция и фосфата).

Группа изотерм, аналогичная показанной на фиг. 8 ниже изотермы $pU(0)$, получена для серий растворов с постоянными концентрациями оснований, таких, как NaOH и KOH. На фиг. 8 приведены также изотермы с $pU(+)$ 3 и 4. В области более высоких значений pH и более низких концентраций кальция и фосфата кривые $pU(+)$ приобретают отрицательный наклон, как в случае отрицательной величины $U(\pm)$. Однако эта часть фазовой диаграммы находится в области таких низких концентраций фосфата, которые не имеют большого практического значения.

По мнению автора статьи, именно кислотность или основность других компонентов имеет значение, пока они не образуют значительных концентраций ионных пар и комплексов. Более того, в присутствии нескольких таких компонентов именно избыток основания (или кислоты) определяет положение изотермы. В результате величина $U(\pm)$ определяется как

$$U(\pm) = \sum_i \nu_i C_i \ , \qquad (15)$$

где ν_i – валентность и C_i – концентрация i-иона, а сумма берется по всем ионам, отличным от кальция, фосфата, ионов воды и кальций-фосфатных ионных пар. Поскольку раствор электронейтрален, альтернативное определение $U(\pm)$ дается как

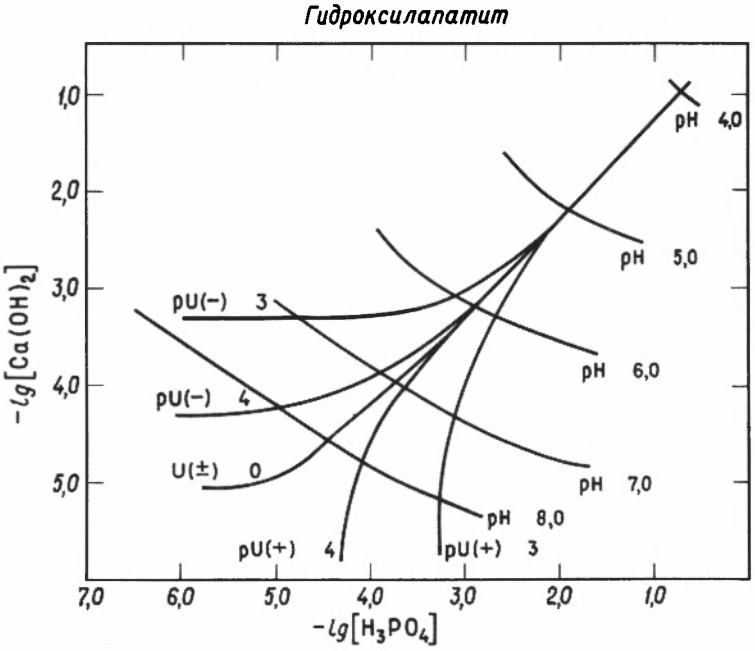
$$U(\pm) = -\sum_j \nu_j C_j \ , \qquad (16)$$

где сумма берется по кальцию, фосфату и водным ионам (т.е. ионам, присутствующим в тройной системе). Вот почему величина $U(\pm)$ была названа [4] "нарушением электронейтрального равновесия". В сущности, $U(\pm)$ – величина избытка основных компонентов над кислотными, но при этом принимается во внимание только диссоциированная часть кислот и оснований.

Ионные пары и комплексы рассматриваются как кислоты или основания в зависимости от того, как они заряжены: отрицательно или положительно. По этой причине параметр $U(\pm)$ может рассматриваться как четвертый компонент, который, будучи положительным, является основанием, а, будучи отрицательным, – кислотой. Данный параметр уменьшает влияние ионной силы на коэффициент активности, но для разбавленных растворов, рассматриваемых здесь, это не может служить источником больших ошибок. Ионные пары и комплексы (отличные от кальций-фосфатных ионных пар) должны полностью

приниматься во внимание, а концентрации кальция или фосфата в этих формах должны вычитаться из величин концентрации $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4, использованных как координаты на фиг. 8.

Изотермы, полученные для различных значений $pU(\pm)$ также могут образовывать электронейтральную поверхность (подобно тому, как это показано на фиг. 7), только вертикальной координатой в этом случае будет $pU(\pm)$, а не pH. Каждая точка изотермы имеет определенную величину pH, поэтому на электронейтральной поверхности



Фиг. 9. Рассчитанные изотермы растворимости для гидроксилапатита при 25 °С в обобщенной четырехкомпонентной системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O–U(±) с нанесенными линиями pH.

Концентрация (моль/л) кислоты или основания определяется по уравнениям (15) и (16)

можно найти линии постоянных величин pH. Это и показано в проекции на фиг. 9, который повторяет фиг. 8, за исключением того, что он дает линии постоянных pH.

Из фиг. 9 легко понять, как на растворимость гидроксилапатита влияют другие компоненты, находящиеся в пределах концентраций,

характерных для пресноводных растворов. Составы с pH < 4 не приведены, поскольку в этой области гидроксилапатит не является больше самой устойчивой фазой; при pH 9 концентрация ортофосфатов слишком низка по сравнению с другими формами фосфатов, найденными в природных водах. Из фиг. 9 видно, что при данной величине pH широкий диапазон концентрации кальция и фосфатов может быть концентрацией насыщения по отношению к гидроксилапатиту. Ширина этой области (т.е. веер из изотерм) значительно больше в области диаграммы, соответствующей разбавленным растворам. Из фиг. 9 следует также, что концентрации насыщенных растворов кальция и фосфата весьма высоки в области низких pH. Как было ранее отмечено, концентрация фосфата при pH 4 исключительно высока (порядка 0,1 М) в значительном диапазоне величин $U(\pm)$.

Линии постоянных pH могут быть использованы для определения того, является ли раствор насыщенным, даже если величина $U(\pm)$ для такого раствора неизвестна. Так, линии постоянных pH могут быть использованы как "изотермы", когда $U(\pm)$ неизвестна или представляет собой переменную величину. Например, у раствора, недосыщенного по отношению к гидроксилапатиту, pH ниже, чем показано на фиг. 9 для точки, найденной по соответствующим концентрациям кальция и фосфата. Неудобство данного метода (как и любого другого) заключается в том, что или концентрации ионных пар и комплексов должны быть незначительным, или они должны точно учитываться описанным выше способом.

Влияние разбавления

Положительный наклон изотерм на фиг. 7 – 9 указывает на интересное явление, наблюдаемое при разбавлении насыщенного раствора, например, дождевой водой, содержащей относительно небольшое количество растворенных веществ. Наклон изотермы на большом участке так близок к 1, что даже после многократного разбавления точка состава остается близ изотермы. Степень недосыщения нового раствора, измеренная по произведению ионной активности, вероятно, весьма низка; однако, пока состав лежит на "крутом склоне" электронейтральной поверхности (т.е. в пределах pH 4 – 10), он, вероятно, должен находиться рядом с изотермой. Все сказанное справедливо, даже если $U(\pm)$ исходного раствора довольно велика, поскольку новый состав и заново примененная изотерма лежат на "крутом склоне" для растворов с новым значением $U(\pm)$. Это явление можно объяснить с физической точки зрения. Разбавление раствора вызывает умень-

шение концентрации кальция, но одновременно увеличивается концентрация ионов OH^- и PO_4^{3-}, так что произведение ионной активности уменьшается меньше, чем можно было ожидать. В то же время разбавление насыщенного раствора раствором, который имеет положительную величину $U(\pm)$, приведет в итоге к такой системе, которая будет пересыщена по отношению к данной соли. Причина рассматриваемого явления заключается в следующем: изотерма конечного раствора сместится вправо дальше, чем это было бы в случае, если $U(\pm)$ разбавителя имела нулевое или отрицательное значение, а состав смеси будет ложиться левее и выше примененной изотермы (т.е. в области пересыщения). Такой способ рассмотрения служит примером использования "обобщенной четырехкомпонентой фазовой диаграммы". Детальные расчеты, основанные на первоначальном и конечном составе растворов, позволяют также анализировать влияние разбавления для любого конкретного случая, но это значительно сложнее, чем использование фазовой диаграммы, и даже почти невозможно, если неизвестны первоначальное и конечное значения pH. Эти значения pH следует знать всегда, когда растворы содержат слабые электролиты, поскольку их влияние на величину $U(\pm)$ меняется с pH и с разбавлением. К таким электролитам, безусловно, относится карбонат; на сульфаты и хлориды – принципиально другие анионы, содержащиеся в большинстве водоемов, – величина pH не влияет, если она не выходит за пределы, характерные для большинства озерных вод.

Применение изотерм растворимости

Здесь не делается попыток проверить применение фиг. 9 к определенным пробам озерной воды, поскольку для этого нужно знать, что раствор насыщен по отношению к гидроксилапатиту. Однако следует заметить, что концентрация кальция обычно превосходит концентрацию фосфата на 1 – 2 порядка. Это согласуется с большой отрицательной величиной $U(\pm)$, которая обеспечивается наличием ионов карбоната, хлорида и сульфата. Сульфатные ионы дают большую часть отрицательных зарядов, необходимых для уравновешивания положительных зарядов ионов кальция. Большая отрицательная величина $U(\pm)$ приводит к высоким концентрациям кальция и низким концентрациям фосфата, как это видно из фиг. 9, если значение $pH > 6$.

Другие кальциевые фосфаты

Диаграмма, подобная изображенной на фиг. 9, может быть рассчитана для остальных четырех кальциевых фосфатов, для которых

имеется константа растворимости. Вследствие того что изотермы имеют тенденцию перекрываться, положение их на таких диаграммах будет аналогично показанному на фиг. 8 и 9. Однако все эти фосфаты кальция значительно различаются по размещению линий pH на фиг. 9. Чем больше относительная растворимость данной соли, тем дальше переместится ее линия постоянной pH в правую верхнюю часть диаграммы. Увеличение ионной силы в присутствии нейтральных солей, которая приводит к увеличению растворимости соли, вызовет смещение линии pH в том же направлении. Аналогично факторы, увеличивающие растворимость данной соли, такие, как небольшой размер кристалла, кристаллические примеси или структурные дефекты, будут смещать линию pH, но положение изотерм они изменят лишь немного. Влияние этих структурных факторов на растворимость гидроксилапатита не вполне понятно, однако имеются основания предполагать, что оно может быть весьма значительным [46].

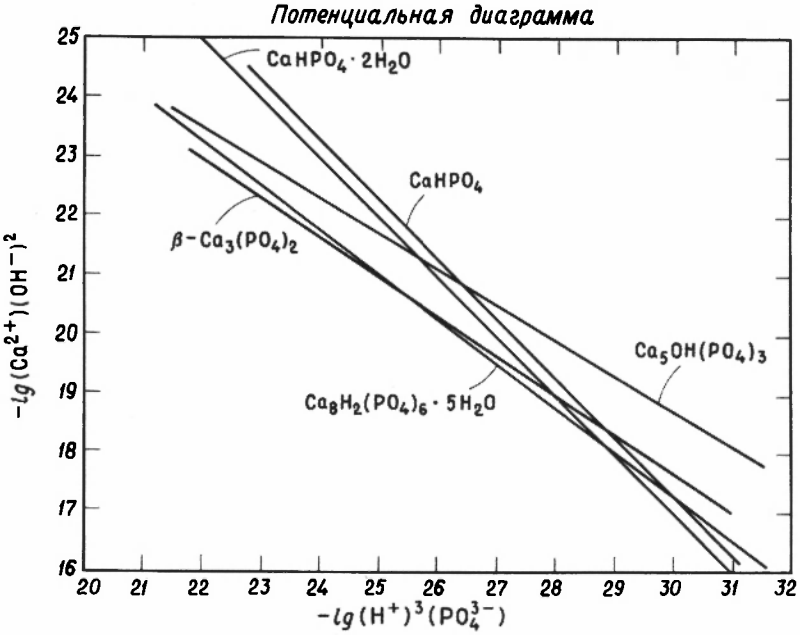
Другие электронейтральные поверхности

Электронейтральные поверхности, показанные на фиг. 7 для системы $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O, рассчитаны с учетом ионных пар $CaHPO_4^0$ и $CaH_2PO_4^+$, но их концентрации не имеют особого значения. Такие системы, как $Fe(OH)_3$–H_3PO_4–H_2O, в которых возможно интенсивное комплексообразование между катионом и фосфатом, образуют совершенно другую поверхность. Форму этой поверхности можно рассчитать, если известна константа устойчивости комплексов. Электронейтральная поверхность для таких систем может также иметь крутые склоны, но они, вероятно, переместятся в область более низких pH. Причина такого перемещения связана с тем, что а) комплексообразование повышает диссоциацию протонов фосфатных групп и б) изгибы крутых участков приблизительно отвечают величинам pH, соответствующим средним значениям между первой и второй, и второй третьей константами диссоциации кислоты. Как отмечено выше, система $Ca(OH)_2$–H_2CO_3–H_2O, вероятно, тоже имеет электронейтральную поверхность с крутым падением поверхности при pH ~ 8,3. Положение и наклон этой поверхности могут иметь большое значение при описании растворимости карбоната кальция. Как и в случае фосфатных систем, на форму поверхности карбонатной системы влияют посторонние ионы. Данное влияние можно учесть, как это сделано на фиг. 8 и 9, для каждого кальциевого карбоната, определив величины, аналогичные $U(\pm)$, для фосфатной системы. На такой диаграмме линии постоянных химических потенциалов компонента H_2CO_3

соответствуют линиям постоянных парциальных давлений CO_2. Легко показать, что химический потенциал $Ca(OH)_2$ также является постоянным вдоль этих линий.

Диаграммы химических потенциалов

Фиг. 1 и 6 имеют большое практическое значение, поскольку нанесенные на графики величины непосредственно измеримы. Однако присутствие посторонних компонентов сводит на нет их ценность и заставляет использовать фазовую диаграмму, изображенную на фиг. 9,



Фиг. 10. Потенциальная диаграмма для фосфата кальция.
Отрицательные логарифмы активностей компонентов $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 пропорциональны химическим потенциалам этих компонентов.

на которой можно сравнивать непосредственно измеренные величины (концентрации кальция и фосфата, pH) с теоретическими функциями (изотермы и линии постоянных pH). Имеется и другой тип выведенной диаграммы (фиг. 10), обычно называемой потенциальной диаграммой, которая весьма полезна для многокомпонентных систем. Урав-

нение (7), которое сохраняет свою значимость независимо от числа компонентов, может быть представлено в следующем виде:

$$\mu_{Ca(OH)_2} = -\frac{3}{5}\mu_{H_3PO_4} + \frac{1}{5}(\Delta F^0_{ГА} + 9\mu_{H_2O}). \qquad (17)$$

Подставляя уравнения (4) и (5) в (17), получаем

$$\lg(Ca^{2+})(OH^-)^2 = -\frac{3}{5}\lg(H^+)^3(PO_4^{3-}) + K. \qquad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что химический потенциал $Ca(OH)_2$ линейно зависит от химического потенциала H_3PO_4 и что изменение наклона линии на обратный (5/3) является отношением Ca/P в гидроксилапатите – равновесной фазе. Подобная зависимость установлена и для других кальциевых фосфатов [34] в более общем виде. Наклон и положение линии для каждого твердого вещества характеризуется отношением Ca/P и его произведением растворимости (т.е. его стандартной свободной энергией растворения). Брушит и монетит дают линию с наклоном, равным 1, но линия брушита сдвинута в направлении более высокого химического потенциала.

Потенциальная диаграмма [34] весьма полезна для идентификации фазы, которая может насыщать данный раствор или серию растворов. Помимо обычных трудностей, связанных с неясностью вопроса об образовании ионных пар и комплексов и о достижении равновесия, этот тип диаграммы имеет следующие два недостатка. Во-первых, на диаграмме сравниваются расчетные величины (включая ионную активность, которую можно рассчитать, только используя произвольные предположения), и, во-вторых, концентрации, даны не в явной форме, так что два раствора, отличающиеся сильно по составу, могут показать одну и ту же точку на потенциальной диаграмме. Несмотря на эти недостатки, потенциальные диаграммы являются полезным приложением к другого типа диаграммам.

Из фиг. 10 следует, что точка, где пересекаются две линии (или сингулярная точка), соответствует постоянной величине химического потенциала $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 независимо от возможного присутствия других компонентов. Этот вывод следует из уравнений (12) и (13).

ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАСТВОРИМОСТИ

В этом разделе даны некоторые правила проведения обоснованных экспериментов по определению растворимости. Достаточно бегло просмотреть литературу по растворимости умеренно растворимых

фосфатов кальция, чтобы увидеть, что результаты разных исследователей могут иметь значительные расхождения. Проведенные надлежащим образом измерения растворимости утомительны и долги. Поэтому, чтобы избежать неверных результатов, эксперимент необходимо тщательно подготавливать. В этом отношении могут помочь следующие правила. (Далее мы обсудим те основные положения, которыми целесообразно руководствоваться при такой подготовке.)

Правило фаз. Правило фаз предусматривает тот минимум требований, которые должны быть выполнены, чтобы эксперименты по равновесию были обоснованы. При планировании эксперимента прежде всего необходимо, исходя из предполагаемых компонентов, определить возможное число степеней свободы. Судя по нашему опыту, можно сказать, что лучше всего свести до минимума число компонентов, чтобы число степеней свободы ограничивалось единицей. В таком случае можно построить графическую зависимость непосредственно по экспериментальным данным (см. на фиг. 1 и 6). Экспериментальные ошибки при этом легко обнаружить как точки, которые не ложатся на плавную кривую. Для контроля pH часто используются буферные растворы, но возможен и другой, описанный ниже способ контролирования пределов pH, который не требует введения дополнительных компонентов с сопутствующей этому неопределенностью, вызванной взаимодействием вводимых компонентов с ионами кальция и фосфата. Добавление постоянного количества другого компонента ко всем равновесным смесям в данной серии фактически не увеличивает количества степеней свободы, но может исключить использование электронейтральности в качестве внутреннего контроля.

Твердые фазы. Первое требование можно сформулировать следующим образом: идентичность и приемлемость свойств всех твердых фаз, которые могут образоваться в системе. Дифракционная рентгенограмма и химические анализы — необходимые, но не достаточные критерии для установления чистоты данных веществ. Оба эти метода нечувствительны к присутствию примесных фаз и поверхностных слоев, даже незначительные количества которых могут заметно изменить кажущуюся растворимость основной фазы. Чтобы убедиться в отсутствии примесей и пригодности кристаллической фазы для измерений, необходимо провести исследование их под микроскопом.

Критерий равновесия. В экспериментах по растворимости следует использовать строгий критерий, чтобы быть уверенным в достижении равновесия. Исходным состоянием, предшествующем достижению равновесия, может быть как состояние пересыщения, так и

состояние недосыщения. В первом случае равновесие достигается путем предварительного установления равновесия при другой температуре или путем использования соли более растворимой, чем исследуемая. Однако приближение к равновесию из состояния пересыщения не всегда идет плавно; данному процессу может мешать осаждение метастабильных солей или замедленный рост кристаллов. Оба указанных явления, в частности, характерны и для растворов, пересыщенных по отношению к гидроксилапатиту. Все это имеет практическое значение для понимания поведения системы в естественных условиях.

Контроль за достижением равновесия. Для контроля за достижением равновесия следует использовать наиболее чувствительную величину. Как отмечалось ранее, изменение pH может быть обнаружено легче, чем изменение концентрации кальция и фосфата, когда состав соответствует "крутому участку" электронейтральной поверхности. Однако такая зависимость уже не наблюдается при pH ниже 4 и выше 10. Тем не менее в пределах pH 4 – 10 отмечается относительно высокое изменение pH даже в том случае, когда никаких изменений в концентрациях кальция и фосфата не обнаружено. Электронейтральную поверхность можно легко рассчитать с помощью ЭВМ при составлении плана проведения эксперимента, что позволит выбрать для контроля наиболее чувствительную переменную величину. Неудобство использования pH для этой цели заключается в том, что pH нельзя измерять непрерывно из-за возможного загрязнения от электролитического мостика. Непрерывный контроль можно осуществить измерением электропроводности [1].

Время установления равновесия. Обычно равновесие в системе устанавливается довольно долго. Иногда это время можно сократить, используя выщелачивающие колонки. Убедиться в том, что равновесие достигнуто, можно, сравнив полученные данные с соответствующими характеристиками системы, подвергавшейся длительному взбалтыванию. Следует помнить, что достижение равновесия, требующее растворения одной (или более) твердой фазы и осаждения другой, особенно если жидкая фаза находится в области разбавления, может быть чрезвычайно медленным и привести к стационарному состоянию, похожему на равновесие. Отсутствие настоящего равновесия иногда можно обнаружить по графикам экспериментальных данных, подобным приведенным на фиг. 1 и 6, или используя описанную ниже методику проверки.

Условие электронейтральности. Это условие следует использовать для проверки надежности данных, поскольку оно должно

соблюдаться в любом химическом растворе. Величина, отличная от нуля, указывает или на ошибку в анализе, или на присутствие примесей, или на неправильный расчет распределения иона фосфата из-за использования неточных значений констант диссоциации фосфорной кислоты, констант образования ионных пар или выражения для расчета коэффициентов ионной активности.

Отношение количества твердой фазы и раствора. Если отношение веса твердой фазы к объему жидкой фазы слишком мало, то скорость достижения равновесия может оказаться очень низкой, чтобы равновесие установилось в сколько-нибудь приемлемый промежуток времени. Эта проблема становится особенно сложной, если учесть трудности, связанные с предупреждением роста микроорганизмов, которые также препятствуют установлению равновесия.

В свою очередь высокое отношение твердой и жидкой фаз, вероятно, также может привести к осложнениям: а) небольшое количество примесей – либо в виде посторонних ионов, либо в виде вторичной твердой фазы – может нарушить равновесный состав и б) количество десорбированных ионов кальция и фосфат-ионов может оказаться больше, чем полученное при растворении кристаллической части пробы. Хотя теоретически десорбция и ресорбция не должны влиять на экспериментально полученную константу равновесия, данные процессы все же изменяют кажущуюся стехиометрию реакции. Это влияние может быть относительно большим при работе с нерастворимыми солями в области разбавленных растворов на фазовой диаграмме.

Стехиометрия реакции. Другой внутренней проверкой правильности экспериментальных результатов является выполнение условия стехиометрического растворения твердого вещества. Реакции десорбции, как отмечено выше, могут обесценить использование такой проверки в целях контроля. Но влияние десорбции можно свести до минимума, если провести предварительное уравновешивание исследуемого раствора или использовать выщелачивание [26]. Гидролиз (т.е. превращение метастабильной соли в более стабильную) будет изменять кажущуюся стехиометрию реакции, однако он не обязательно будет искажать результат. Состав раствора все же может допускать установление равновесия с метастабильной фазой при условии, что последняя присутствует в преобладающем количестве, так что скорость диссоциации этой фазы значительно превышает скорость осаждения более стабильной фазы.

Метастабильность. По приведенной выше причине изучение метастабильного равновесия возможно, если выбраны подходящие равновесные условия и учтены соответствующие факторы. Для многих

исследований допустим такой подход: смешивают компоненты почти в любой форме, в итоге получают смесь требуемого состава, а затем ожидают (обычно достаточно долго) установления равновесия. Однако равновесие в разбавленных растворах обычно устанавливается очень медленно, и поэтому исследование целесообразно начинать с выяснения вопроса, является ли твердая фаза стабильной или метастабильной, после чего выбирают методику, обеспечивающую быстрое установление равновесия. Особенно важны достаточно большое отношение твердая фаза/раствор и постоянное перемешивание.

Пределы изучаемых концентраций. Диапазон изучаемых концентраций должен быть по возможности большим в пределах ограничений, налагаемых точностью анализов в области низких концентраций и трудностью интерпретации данных (т.е. расчетом коэффициентов активности) в области высоких концентраций. Другим возможным ограничивающим фактором может быть метастабильность относительно других солей системы. При сильном пересыщении раствора в отношении более стабильной соли скорость ее образования становится очень большой.

Широкий диапазон концентраций необходим при объяснении различий между результатами, связанных с произведением растворимости соли и с образованием ионных пар. Это можно видеть при рассмотрении диаграмм потенциалов (фиг. 1). Если образование ионных пар не учтено должным образом, зависимость не будет линейной. Это отсутствие линейности не будет обнаружено, если изучаемый диапазон химических потенциалов слишком узок. К счастью, такие ионные пары, как $CaHPO_4^0$ и $CaH_2PO_4^+$, которые различаются диссоциацией водородного иона, обычно имеют самые большие концентрации в разных диапазонах pH фазовой диаграммы, и поэтому их можно обнаружить, если диапазон pH достаточно широк.

В системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O можно достичь широкого диапазона концентраций уравновешиванием твердой фазы различными исходными концентрациями H_3PO_4. Таким образом можно охватить концентрации в пределах более трех порядков [37, 38, 44]. В многокомпонентной системе, содержащей буфер, подобный диапазон химических потенциалов можно получить, используя различные отношения Ca/P в растворе; в системе $Ca(OH)_2$–H_2CO_3–H_2O изменение парциального давления CO_2 дает тот же результат, что и при изменении исходных концентраций H_3PO_4.

Кажущаяся концентрация ионной пары $CaH_2PO_4^+$ – самая высокая в низком диапазоне pH, где изучение растворимости не осложня-

ется ни метастабильностью твердой фазы, ни крайне низкими концентрациями Ca и фосфата, но где высокая ионная сила растворов делает расчет ионной активности ненадежным. Предполагают, что концентрация $CaHPO_4^0$ в растворах, насыщенных в отношении $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ или $CaHPO_4$, постоянна во всем диапазоне концентраций, однако она становится значительной только в самой высокой части диапазона pH, когда общая концентрация Ca и фосфата мала из-за уменьшенной растворимости соли. Лимитирующими факторами в этом диапазоне являются аналитические ошибки и метастабильность в отношении более основных кальциевых фосфатов.

Модель равновесной системы. Модель, используемая для обработки данных, предполагает выбор: а) констант диссоциации кислоты; б) констант устойчивости для ионных пар или комплексов; в) выражения для расчета активностей отдельных ионов; г) стандартных величин термодинамических характеристик ионов и компонентов и их изменений с температурой. Следует решить, является ли выбранная реакция стехиометрической, как оценивать измеренные переменные величины и следует ли использовать условие электронейтральности как функцию состояния.

Самая большая трудность связана с выбором типов ионных ассоциаций, которые следует использовать в модели. В описание равновесий кальций – фосфат включены следующие ассоциации ионов [2, 37, 38, 44, 10–12, 23]: $CaHPO_4^0$, $CaH_2PO_4^+$, $CaPO_4^-$, $H_5(PO_4)_2^-$, $H_4(PO_4)_2^{2-}$, $H_3(PO_4)_2^{3-}$, $CaH_3(PO_4)_2^-$, $CaH_2(PO_4)_2^{2-}$, $CaH(PO_4)_2^{3-}$, $Ca(PO_4)_2^{4-}$, и $Ca_2H_2(PO_4)_2^0$. Относительно низкие концентрации ионных пар и других ионных ассоциаций в этой системе затрудняют выбор подходящих разновидностей для использования в модели. Очевидно, то же справедливо и для систем $Ca(OH)_2$–H_2CO_3–H_2O. Это положение можно наглядно продемонстрировать на некоторых примерах. Максимальное количество ионных пар, в образовании которых участвовало примерно 25% кальция, найдено [37] в растворах, насыщенных в отношении $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ в диапазоне pH 3,6–7,7. Гидроксилапатит [36], который является самой нерастворимой солью почти во всем диапазоне pH, дает пример другой предельной системы. Обычно в растворе, насыщенном в отношении гидроксилапатита, в образовании ионных пар $CaHPO_4^0$ и $CaH_2PO_4^+$ участвует не более 3,5% кальция. Известны два ограничения: а) при низком значении pH (<5) растворимость гидроксилапатита приближается к растворимости $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, и поэтому эти растворы могут содержать значительные концентрации пар $CaHPO_4^+$; б) когда отношение Ca/P высоко, как это

бывает во многих природных водах, доля фосфата, входящего в состав ионных пар, может быть весьма велика, даже если его абсолютная концентрация низкая.

Возможные ошибки в константе диссоциации фосфорной кислоты и неточности при использовании выражения для расчета коэффициента ионной активности осложняют проблему выбора ионной пары для модели, поскольку никогда нельзя быть уверенным в том, что какое-то предполагаемое количество ионных пар не связано с этими ошибками. Следует помнить также, что константы равновесия, такие, как константы диссоциации фосфорной кислоты и ионных пар, были взяты из систем, которые, вероятно, должны сильно отличаться по составу от изучаемых, и что при получении этих констант могла быть использована совершенно иная математическая модель. Хотя вообще константы определяются какими-то граничными условиями, часто экстраполяции так велики, что специфичное ионное взаимодействие ограничивает их применимость для других систем. Поэтому рекомендуется значения таких констант уточнять, используя данные по растворимости для изучаемых систем, и не забывать об эмпирическом характере этих расчетов.

Хотя общеизвестно, что применение эмпирических данных к математической модели может быть всегда скомпенсировано включением большего числа равновесных составляющих в модель, не стоит поддаваться соблазну. Число таких равновесных составляющих должно сохраняться минимальным. Несмотря на то что в системе $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ имеются ощутимые концентрации самых различных ионных ассоциаций [26, 36–38, 42, 44, 53], для описания системы в пределах pH 4–7 достаточно пар $CaHPO_4^0$ и $CaH_2PO_4^+$. При более высоких pH, кроме того, целесообразно включить в рассмотрение пару $CaPO_4^-$ [12]. Значительную помощь в решении вопроса о минимальном числе ионных пар может оказать особый способ обработки данных, описанный ниже. Есть определенные причины сомневаться в надежности констант, полученных для ионных ассоциаций, включающих более одного иона кальция и более одного фосфат-иона.

Для определения констант устойчивости ионных пар и комплексных ионов чаще всего используется изучение растворимости и потенциометрическое титрование. Ниже будет дана ссылка, в которой указывается на преимущество, получаемое при использовании ограничений, возникающих в условиях насыщения и стехиометрического растворения. Изучение методом титрования [11] ассоциаций кальций-фосфатных ионов привело к заключению о присутствии сложных ионных групп. Однако расчеты показывают, что некоторые из исследованных раство-

ров сильно пересыщены. Прежде чем окончательно принять какие-то величины констант устойчивости для таких сложных группировок, как $CaH_3(PO_4)_2^-$ и $Ca_2H_2(PO_4)_2^0$, необходимо показать, что пересыщение не приводит к образованию коллоидного осадка, который может оказаться необнаруженным. Пересыщение, вероятно, более нежелательно при титровании, чем при изучении растворимости метастабильных твердых фаз; влияние присутствия большого количества твердого вещества, находящегося в состоянии равновесия, сильнее, чем влияние небольших количеств более стабильной фазы, а более длительное время установления равновесия, используемое при измерении растворимости, позволяет обнаружить любые изменения, происходящие в растворе.

Для расчета коэффициентов активности наиболее часто применяются два выражения, но оба они имеют недостатки. Возражения против использования уравнения Дебая – Хюккеля для расчета коэффициентов активности ионов различной валентности основываются на термодинамических соображениях [28], а в уравнении Дэвиса [13], которое требует применения одних и тех же коэффициентов активности для всех ионов данной валентности, имеется кажущаяся физическая нереальность. Поэтому прежде всего следует помнить, что обработка данных должна проводиться так, чтобы константы, полученные для лабораторной системы, можно было переносить на ту систему, где их собираются применять, т.е. следует по возможности избегать ошибок, используя единообразную обработку и сравнимые константы. Важным шагом в этом направлении было составление сводных таблиц термодинамических величин для фосфатов кальция, в основу которых положены результаты измерения растворимости [40].

Обработка данных. В настоящее время, когда при помощи ЭВМ можно осуществлять самые сложные и трудоемкие расчеты, расчет констант равновесия по точкам с последующим нахождением средних величин и стандартных отклонений от средних мало чем оправдан. Мы считаем наиболее удовлетворительным [34, 47] использование обобщенного метода наименьших квадратов, в котором различные выражения равновесия, электронейтральности и стехиометрии реакции (когда возможно) для данной модели вводятся как ограничения, изменения которых должны быть сведены до минимума. Экспериментальные ошибки входят в вычислительную схему как веса при вычислении точности полученных констант. Одной из наиболее важных особенностей полученных результатов вычисления является перечень поправок, которые должны быть внесены в данные эксперимента, чтобы свести к минимуму отклонения в возможных ограничениях на модели. Посто-

янное введение больших поправок говорит о том, что модель не отвечает требованиям или что в данных имеется систематическая ошибка, возможно, из-за отсутствия равновесия.

Можно предположить, что чем более ограничена экспериментальная модель, тем более надежны константы, которые можно получить из данных. Эту гипотезу можно проверить [37], используя метод корректировки. Введение условных функций, учитывающих электронейтральность и конгруэнтное растворение, в математическую модель значительно уменьшает среднеквадратичное отклонение и, таким образом, увеличивает надежность выведенных констант по сравнению с константами, полученными без включения в модель этих условных функций. Аналогично целесообразнее использовать данные по растворимости, а не по титрованию, поскольку введение одного или двух дополнительных ограничений увеличивает надежность констант диссоциации или констант устойчивости, выведенных по этим данным. Единственным ограничением, которое можно наложить на данные по титрованию, являются уравнение диссоциации и выражение электронейтральности.

Опубликованная в работе [50] программа для ЭВМ была применена для обработки данных титрования при вычислении ионных ассоциаций. Эта программа не была предназначена для включения функций, связанных с условиями насыщения и стехиометрического растворения; не вполне ясно, была ли включена в нее условная функция для электронейтральности.

Публикация результатов. В сообщениях по растворимости умеренно растворимых солей часто наблюдаются недостатки двух типов. Во-первых, наряду с полученными значениями констант равновесия или графиками не всегда приводятся концентрации всех компонентов смеси и величины pH. Отсутствие исходных величин вызывает недоверие к полученным данным и делает невозможным их пересчет при появлении более подходящей модели. Во-вторых, непонятно, почему в публикуемых работах даются логарифмы констант для серии экспериментов, а не сами константы. Читатель не всегда знает, что постоянство pK значительно менее существенно, чем постоянство K. И наконец, следует давать какую-то оценку отклонений в полученных результатах, которые могут быть вызваны ошибками или неучетом контактной разности потенциалов при измерении pH. Очень часто ошибка в величине pH, которая является логарифмической величиной, служит самым большим источником колебаний в полученных константах. В описанном выше методе корректировки эта ошибка учитывается автоматически, в противном случае она проявляется только в фактических колебаниях полученных констант равновесия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа была отчасти поддержана субсидией DE-00572, полученной Американской ассоциацией дантистов от Национального института стоматологических исследований. Она представляет собой часть программы стоматологических исследований, проводимых Национальным бюро стандартов совместно с Американской ассоциацией дантистов, Медицинской службой вооруженных сил США и отделом стоматологических исследований Школы космической медицины, а также в сотрудничестве с Национальным институтом стоматологических исследований и Организацией ветеранов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Avnimelech Y.*, Israel J. Chem., **6**, 375, 1968.
2. *Bjerrum N.*, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-fys. Meddr., **31**, 1, 1958.
3. *Brooks R., Clark L.M., Thurston E.F.*, Philos. Trans. Roy. Soc., **A243**, 145, 1951.
4. *Brown W.E.*, Soil Sci., **90**, 1960.
5. *Brown W.E.*, Nature, **196**, 1048, 1962.
6. *Brown W.E.*, Clin. Orthop., **44**, 205, 1966.
7. *Brown W.E., Lehr J.R.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **23**, 7, 1959.
8. *Brown W.E., Lehr J.R., Smith J.P., Frazier A.W.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5318, 1957.
9. *Brown W.E., Smith J.P., Lehr J.R., Frazier A.W.*, Nature, **196**, 1050, 1962.
10. *Childs C.W.*, J. Phys. Chem., **73**, 2956, 1969.
11. *Childs C.W.*, Inorg. Chem., **9**, 2465, 1970.
12. *Chughtai A., Marshall R., Nancollas G.H.*, J. Phys. Chem., **72**, 208, 1968.
13. *Davies C.W.*, Ion Association, Butterworth, London, 1962.
14. *Davis B.L.*, Science, **145**, 489, 1964.
15. *Davis B.L., Adams L.H.*, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 787, 1963.
16. *Dietz V.R., Rootare H.M., Carpenter F.G.*, J. Colloid Sci., **19**, 87, 1964.
17. *Dickens B.*, Abstracts, American Crystallographic Association, Winter Meeting, Columbia, South Carolina, No. G-3, 1971.
18. *Dickens B., Brown W.E.*, Inorg. Chem., **9**, 480, 1970.
19. *Eanes E.D., Posner A.S.*, Trans. N.Y. Acad. Sci., **28**, 233, 1965.
20. *Eanes E.D., Posner A.S.*, Calc. Tiss. Res., **2**, 38, 1968.
21. *Eanes E.D., Gillessen I.H., Posner A.S.*, Nature, **208**, 365, 1965.
22. *Elmore K.L., Farr T.D.*, Ind. Eng. Chem., **32**, 580, 1940.
23. *Elmore K.L., Hatfield J.D., Dunn R.L., Jones A.D.*, J. Phys. Chem., **69**, 3520, 1965.
24. *Frondel C.*, Am. Mineral., **26**, 145, 1941.
25. *Frondel C.*, Am. Mineral., **28**, 215, 1943.
26. *Garrels R.M., Christ C.L.*, Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper and Row, New York, 1965.
27. *Gregory T.M., Moreno E.C., Brown W.E.*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **74A**, 461, 1970.

28. *Guggenheim E.A.*, Thermodynamics, An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, Interscience, New York, 311, 1949.
29. *Kay M.I., Young R.A., Posner A.S.*, Nature, **204**, 1050, 1964.
30. *Lafon G.M.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **34**, 935, 1970.
31. *LaMer V.K.*, J. Phys. Chem., **66**, 973, 1962.
32. *Langmuir D.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **32**, 835, 1968.
33. *Lippmann F.*, Naturwiss., **46**, 553, 1959.
34. *MaeGregor J., Brown W.E.*, Nature, **205**, 359, 1965.
35. *Mackay A.L.*, "A Study of the Structure of Calcium Orthophosphate", Ph.D. Thesis, London University, London, England, 1952.
36. *McDowell H.*, "The Solubility of $CaHPO_4$ and Ion Pair Formation in the System $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ as a Function of Temperature", Ph.D. Thesis, Howard University, Washington, D.C., 1968.
37. *McDowell H., Brown W.E., Sutter J.R.*, IADR Program and Abstracts of Papers, 44th General Meeting, Miami, Florida, Abstract, 24, 1966.
38. *McDowell H., Wallace B.M., Brown W.E.*, IADR Program and Abstracts of Papers, 47th General Meeting, Houston, Texas, Abstract, 340, 1969.
39. *Marschner H.*, Science, **165**, 1119, 1969.
40. *Moreno E.C.*, "Solubility and Thermodynamic Data for Calcium Phosphates", in Structural Properties of Hydroxyapatite and Related Compounds, *Brown W.E. Young R.A.*, Eds., Gordon and Breach, New York, Chapter 14, в печати.
41. *Moreno E.C., Brown W.E., Osborn G.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **24**, 99, 1960.
42. *Moreno E.C., Gregory T.M., Brown W.E.*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **70A**, 545, 1966.
43. *Moreno E.C., Gregory T.M., Brown W.E.*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **72A**, 773, 1968.
44. *Moreno E.C., Patel J.M., Gregory T.M., Brown W.E.*, IADR Program and Abstracts of Papers, 48th General Meetings, New York, Abstract 183, 1970.
45. *Newman W.F., Newman M.W.*, The Chemical Dynamics of Bone Mineral, University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1958.
46. *Patel P.R., Miletta E.M.S., Brown W.E.*, IADR Program and Abstracts of Papers, 49th General Meetings, Chicago, Abstracts 807, 1971.
47. *Patel P.R., Moreno E.C., Gregory T.M.*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **73A**, 43, 1969.
48. Phosphates in Detergents and the Eutrophication of America's Waters, 23rd Report, Committee on Government Operations, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 27, 1970.
49. *Rootare H.M., Deitz V.R., Carpenter F.G.*, J. Colloid. Sci., **17**, 179, 1962.
50. *Sayce I.G.*, Talanta, **15**, 1397, 1968.
51. *Semenov E.I.*, Kristallogr., **9**, 109; Am. Mineral., **49**, 1151, 1964.
52. *Smith J.P., Lehr J.R., Brown W.E.*, Am. Mineral., **40**, 893, 1955.
53. *Stumm W.*, Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967.
54. *Vollenweider R.A.*, Water Management Research, Organization for Economic Cooperation and Development, Directorate for Scienctific Affairs, Paris, 1968.
55. *Young R.A.*, Trans. N.Y. Acad. Sci., **29**, 949, 1967.
56. *Young R.A., Elliott J.C.*, Arch. Oral Biol., **11**, 699, 1966.
57. *Young R.A., Van der Lugt W., Elliott J.C.*, Nature, **223**, 729, 1969.

11

ГИДРОЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

К.И. Шен, Ф.У. Морган

Отдел моющих средств и химических соединений,
"Монсанто компани", Сент-Луис, Миссури

Большое количество соединений фосфора, входящих в состав: моющих средств (13%), пищевых продуктов (8%), умягчителей воды (2%), поверхностно-активных веществ (1%), пластификаторов, присадок к моторному топливу, инсектицидов (1%), и других продуктов (3%), часто оказывается на поверхности водоемов. Реакции различных соединений фосфора с водой играют важную роль в дальнейшей их судьбе. Большинство соединений фосфора в итоге превращается в ортофосфаты; вероятно, именно так происходило образование основных фосфорсодержащих минералов. Химия и скорость образования больших количеств соединений фосфора исследовались в течение столетий, так как было обнаружено, что они влияют на свойства воды. Однако в данной главе, по-видимому, впервые делается попытка обсудить гидролиз различных соединений фосфора.

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

В данной главе мы рассмотрим механизм и кинетику реакции гидролиза соединений фосфора, которые обычно используются в промышленном масштабе. Из этого списка мы исключим те соединения фосфора, которые легко окисляются на воздухе (соединения со связями –P–P–, как в белом фосфоре, и –P–H, как в PH_3) или легко гидролизуются (соединения со связями –P–X, как в PCl_3, и –P–M, как в Fe_2P), т.е. такие соединения, вероятность обнаружения которых в крупных водоемах очень мала. Сведения о гидролизе связи –P–C фосфонатов очень скудны. В недавно опубликованной работе [107] сообщалось, что под воздействием солнечного света фосфонаты превращаются в ортофосфаты и служат единственным источником фосфора для водных растений. В этой главе детально обсуждается скорость гидролиза фосфонатов.

Поскольку гидролитическая реакция должна разрушать фосфорную связь до простой связи –P–O$^-$, возможна некоторая качествен-

ная оценка таких реакций, если известен их механизм. Чтобы облегчить такую оценку, ниже подробно описаны различные факторы, влияющие на скорость и механизм реакций.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА

Неорганические соединения фосфора

Основными неорганическими соединениями фосфора, используемыми в промышленном масштабе, являются полифосфаты, применяемые при производстве моющих средств и для умягчения воды, а также орто- и полифосфаты кальция и аммония, применяемые в удобрениях. Содержание фосфатов в указанных продуктах довольно велико, и обычно это соединения, растворимые в воде.

Изучением реакций различных фосфатов с водой и каталитическим влиянием примесей, присутствующих в воде, занимаются более 100 лет [1]. Обширная библиография, приведенная в недавно опубликованной работе [2], говорит о постоянном интересе к этой проблеме и сложности процесса гидролиза полифосфатов и циклических метафосфатов.

Ортофосфаты. Фазовое равновесие большинства фосфатов металлов способствует гидролитическому диспропорционированию ортофосфатов в менее растворимые соли, а иногда в комплексы, состав которых меняется в зависимости от pH, температуры и присутствия других катионов в водном растворе [3]. Классическим примером могут служить ортофосфаты двухвалентного металла, которые подвергаются последовательному гидролизу и превращаются в гидроксифосфаты двухвалентного металла:

$$M(H_2PO_4)_2 + yH_2O \rightleftarrows MHPO_4 + H_3PO_4 + yH_2O, \qquad (1)$$

$$10MHPO_4 + zH_2O \rightleftarrows M_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4H_3PO_4 + (z-2)(H_2O). \qquad (2)$$

К такого рода соединениям относится хорошо известный кальциевый или стронциевый гидроксилапатит [4]. Указанный процесс, вероятно, имеет непосредственное отношение к механизму образования костных тканей [5] и различных природных апатитов. Переменный состав апатитов, по-видимому, объясняется дальнейшими процессами сорбции и замещения атомов внутри кристаллической решетки [4].

В присутствии ионов алюминия и железа реакции гидролиза ортофосфатов могут привести к образованию большого количества сложных фосфатов. Многие почвоведы-аналитики считают, что эти реакции являются причиной перехода фосфатов в нерастворимое состояние.

Относительно малорастворимые минералы таранакиты $H_6K_3Al(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ могут легко образовываться в почве из гидролизованных кислых фосфатных компонентов и алюмосодержащих минералов [6, 7].

Низкомолекулярные полифосфаты. К полифосфатам с низким молекулярным весом относятся пиро-, триполи- и тетраполифосфаты. Они отличаются от полифосфатов с более длинной цепью тем, что в процессе гидролиза низкомолекулярных полифосфатов в первую очередь рвутся связи $-\overset{|}{\underset{|}{P}}-O-\overset{|}{\underset{|}{P}}-$, причем без образования циклических метафосфатов. Пиро- и триполифосфаты – основная составная часть многокомпонентных моющих средств, кроме того они обнаружены во многих биологических соединениях, таких, как аденозинпиро- и аденозинтриполифосфаты. Исследованию скоростей гидролиза пиро- [2, 8 – 19], триполи- [2, 8 – 11, 14, 15, 19 – 27] и тетраполифосфатов [2, 9, 10, 28 – 31] посвящено значительное число работ. Полученные данные показали, что в разбавленных водных растворах при заданном pH реакция гидролиза почти на всех стадиях имеет первый порядок. В ходе гидролиза атакуется только один конец фосфорно-кислородного мостика, как это показывает приведенная ниже схема, где фосфорно-кислородный скелет изображает рассматриваемые ионы:

$$\underset{\text{тетра}}{-P-O-P-O-P-O-P} \rightarrow \underset{\text{три}}{P-O-P-O-P} + \underset{\text{орто}}{P} \qquad (3)$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{пиро}}{P-O-P} + \underset{\text{орто}}{P}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{орто}}{P}$$

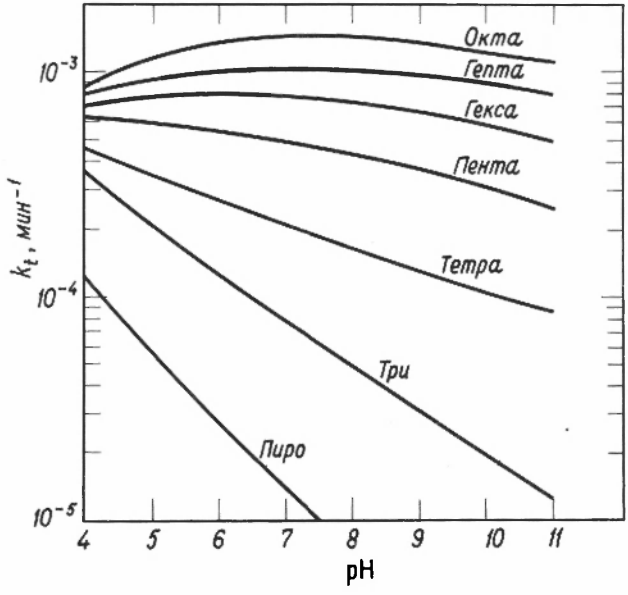
Хотя реакция имеет первый порядок и в более концентрированных растворах [23], анализ продуктов гидролиза убедительно демонстрирует рост количества пирокомпонентов; следовательно, допустим и другой механизм реакции.

Авторы [28, 30] предполагают возможность расщепления тетрафосфата на два пирофосфата. Кроме того, в результате взаимодействия комплексов триполифосфата могут образоваться пирофосфаты [23]. Эту гипотезу подтверждает значительно более низкая энергия активации реакции в концентрированных растворах. При дегидратации твердого гексагидрата натриевого триполифосфата реакция, по-видимому, имеет второй порядок [20].

Кажущиеся константы скорости реакции первого порядка для гидролитического распада различных натриевых полифосфатов показаны на фиг. 1 [2].

Далее рассмотрим другие факторы, влияющие на скорости гидролиза.

Температура. Скорость гидролиза увеличивается с ростом температуры, но, если pH не поддерживается постоянным, увеличение скорости происходит неравномерно [61]. Энергия активации меняется примерно от 23 ккал/моль при pH 10 до 28 ккал/моль при pH 4 для



Ф и г. 1. Кажущиеся константы скорости первого порядка гидролитического расщепления полифосфатов при 60 °С [34].

натриевых пиро- и триполифосфатов [8, 13]. Энергия активации гидролиза тетраполифосфата значительно меньше зависит от изменения pH и остается примерно равной 25 ккал/моль при pH 11 – 7 [2]. Предельные величины энергии активации 20 – 25 ккал/моль примерно соответствуют требуемым для разрыва связи –P–O–P–. С увеличением концентрации фосфатов энергия активации уменьшается на 2 – 3 ккал/моль. Разумно предположить, что это уменьшение вызвано взаимодействием анионов полифосфатов с ионами натрия, концентрация которых возросла, и их гидратацией [23].

Примесные ионы. Катионы металлов оказывают определенный каталитический эффект на расщепление полифосфатов [8, 9, 19, 23, 27, 32, 33]. Как было обнаружено с помощью ЯМР ^{31}P [34], это каталитическое влияние можно объяснить взаимодействием полианионов и комплексообразующих катионов. Однако количественно определить или оценить этот эффект трудно, так как он зависит от присутствия одного или более гидратных слоев, отделяющих образующие комплексы катионы и анионы. Качественно наблюдаемый каталитический эффект приблизительно пропорционален заряду катионов и логарифму концентрации катионов [23]. Как показали измерения, анионы слабо влияют на скорости расщепления [23].

Ферменты. Гидролиз цепных и кольцевых фосфатов в присутствии групп с образованием ортофосфата и k_m – образование триметафосфата. Для натриевых полифосфатов все три константы скорости, по-видимому, являются константами реакции первого порядка [2]. Реакция образования ортофосфата могла бы быть реакцией нулевого порядка [27], если бы ортофосфат являлся единственным продуктом

давние исследования [36] показали, что эти полифосфаты играют ...ную роль в обмене веществ в клетках морских водорослей.

Высокомолекулярные полифосфаты. Исследования по гидролитическому расщеплению пента- [2, 39 – 41], гекса- [2, 10, 40, 41], гепта- [2, 40] и октаполифосфатов [2, 40], а также полифосфатов с короткой цепью сравнительно немногочисленны. Значительно большее число работ посвящено полифосфатам с длинной цепью [2, 9 – 11, 15, 19, 27, 32, 33, 35, 37, 39 – 53]; соответственно механизм гидролиза высокомолекулярных полифосфатов изучен более полно. В настоящее время считают, что гидролиз полифосфатов может идти следующими четырьмя путями: а) гидролитическим расщеплением связей внутри цепи; б) отделением концевой группы цепи с образованием ортофосфата и более короткой (короче на один атом фосфора) фосфатной цепи; в) отрывом триметафосфатного кольца от конца цепи; г) отделением триметафосфата от внутренней части цепи. Поскольку образование триметафосфата по способам "в" и "г" нелегко различить, многие исследователи объединяют эти два процесса в один. Дальнейшее упрощение приводит к трем константам скорости: k_t – полное исчезновение фосфатных групп, k_e – отделение концевых групп с образованием ортофосфата и k_m – образование триметафосфата. Для натриевых полифосфатов все три константы скорости, по-видимому, являются константами реакции первого порядка [2]. Реакция образования ортофосфата могла бы быть реакцией нулевого порядка [27], если бы ортофосфат являлся единственным продуктом

отщепления концевой группы от цепи. Для реакции первого порядка

$$k_t = k_e + k_m \tag{4}$$

и

$$-dc/dt = k_t C = (k_e + k_m) C, \tag{5}$$

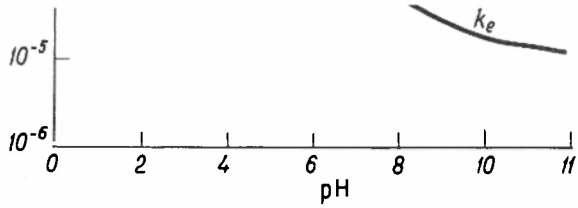
где C – концентрация исследуемых фосфатных групп. В последующих разделах рассматриваются факторы, влияющие на скорость гидролиза.

pH. Изучая опубликованные данные [47], можно сделать вывод, что гидролиз полифосфатов – каталитическая реакция кислотно-основного характера и что в процессе гидролиза полифосфаты не подвергаются нуклеофильной атаке с образованием соответствующих концевых групп. ми при сходных условиях (фиг. 1).

Температура. Энергии активации трех рассмотренных выше реакций (k_t, k_m и k_e) по-разному изменяются с изменением pH. Для систем с фосфатом натрия характерна следующая зависимость [2]. Ни двух упомянутых выше реакция различно так; для более длинных полифосфатов максимальная скорость реакции наблюдается при pH 7 (фиг. 1). При pH 11 – 7 увеличение скорости образования ортофосфатов больше, чем при pH 7 – 4, так как слабокислотные концевые группы цепи превращаются в недиссоциированные группы $-\overset{|}{\underset{|}{P}}-OH$. В то же время увеличение скорости образования триметафосфата при pH 4 – 7 больше, чем при pH 7 – 11, поскольку при pH ~ 4 неконцевые сильнокислотные группы полифосфатов превращаются в недиссоциированные группы $-\overset{|}{\underset{|}{P}}-OH$, которые препятствуют перегруппировке. На фиг. 2 показаны константы скорости расщепления самых длинных цепных фосфатов. Увеличение отношения ортофосфат/триметафосфат с уменьшением pH хорошо согласуется с экспериментальными данными [47, 49].

Длина цепи. Суммарная скорость расщепления полифосфатов увеличивается с ростом длины цепи и приближается к предельной величине, когда длина цепи становится приблизительно равной 10 [2, 27]. Так, увеличение константы скорости между триполи- и тетраполифосфатами значительно больше, чем между гепта- и октаполифосфатами при сходных условиях (фиг. 1).

Температура. Энергии активации трех рассмотренных выше реакций (k_t, k_m и k_e) по-разному изменяются с изменением pH. Для систем с фосфатом натрия характерна следующая зависимость [2]. С увеличением pH энергия активации для реакции k_t несколько



Ф и г. 2. Влияние pH на кажущуюся скорость отщепления триметафосфата (k_m) и концевой группы (k_e) для высокомолекулярных полифосфатов при 60 °С.

Катализ. Катионы увеличивают скорость расщепления, но образование триметафосфата идет быстрее, чем отщепление концевых групп [27, 32, 33]. Поскольку высокие концентрации ионов водорода подавляют каталитическое действие ионов металла (образуются недиссоциирующие группы –P–OH), предполагают, что каталитическое влияние ионов металлов проявляется только в реакциях концевых групп [32]. Вероятнее всего, это связано с образованием хелатов, повышающих реакционную способность соединения [27]. Некоторые лиганды, образующие с ионом металла хелатные комплексы, могут еще больше увеличивать каталитическую активность и селективность [41]. Причины

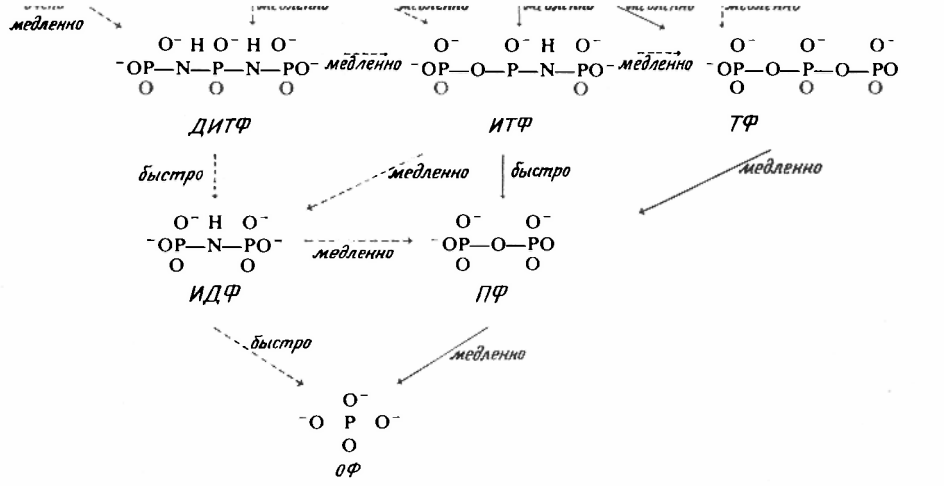
Ф и г. 2. Влияние pH на кажущуюся скорость отщепления триметафосфата (k_m) и концевой группы (k_e) для высокомолекулярных полифосфатов при 60 °С.

Катализ. Катионы увеличивают скорость расщепления, но образование триметафосфата идет быстрее, чем отщепление концевых групп [27, 32, 33]. Поскольку высокие концентрации ионов водорода подавляют каталитическое действие ионов металла (образуются недиссоциирующие группы –P–OH), предполагают, что каталитическое влияние ионов металлов проявляется только в реакциях концевых групп [32]. Вероятнее всего, это связано с образованием хелатов, повышающих реакционную способность соединения [27]. Некоторые лиганды, образующие с ионом металла хелатные комплексы, могут еще больше увеличивать каталитическую активность и селективность [41]. Причины

Период полураспада для $(NaPO_3)_6$ в 0,1 н. NaOH при 25° составляет ~1000 ч, в то время как для $(NaPO_3)_3$ он равен ~4,5 ч [27]. Энергия активации гидролиза для триметa- и тетраметафосфатов равна 15–20 ккал/моль [46, 57, 58] и 6–9 ккал/моль для гексаметафосфатов [56].

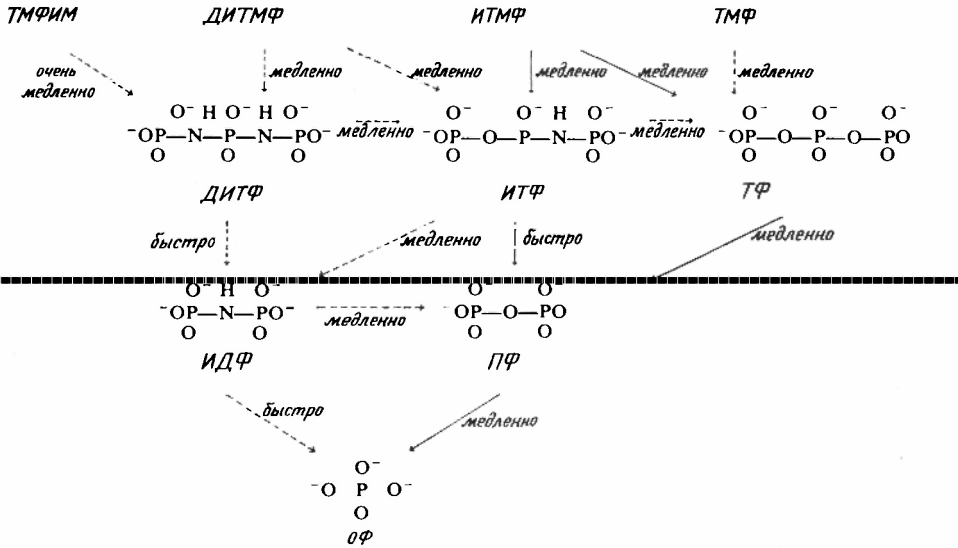
Пирофосфиты и изогипофосфиты. Пирофосфиты $-\overset{3}{P}-O-\overset{5}{P}-$ и изогипофосфиты $-\overset{3}{P}-O-\overset{5}{P}-$ в водном растворе гидролизуются до ортофосфитов и ортофосфатов; эти реакции катализируются как кислотами Бренстеда, так и нуклеофилами [2, 61, 62]. Ионы металлов катализируют гидролиз изогипофосфита [61] сильнее, чем пирофосфита [63], поскольку пирофосфит является слабым комплексообразующим агентом. Хотя изогипофосфит, по-видимому, не образует промежуточного соединения, пирофосфит часто реагирует с водой с образованием оранжево-желтого вещества, которое постепенно разлагается с образованием токсичных фосфинов (PH_3 и P_2H_4) [4]. Обычно пирофосфиты и изогипофосфиты на несколько порядков менее стабильны, чем пирофосфаты, при тех же температуре и pH [61, 63].

Циклические фосфиматы и имидофосфаты. При гидролизе фосфонитрилхлоридов образуются циклические фосфиматы [4]. Фосфиматы, гидролизуясь, проходят сложный путь [60 – 67], причем конечным продуктом гидролиза этих соединений является ортофосфат.



Ф и г. 3. Продукты гидролиза триметафосфиматов [69].

ТМФИМ — триметафосфимат; ДИТМФ — диимидотриметафосфат; ИТМФ — имидотриметафосфат; ТМФ — триметафосфат; ДИТФ — диимидотрифосфат; ИТФ — имидотрифосфат; ТФ — трифосфат; ИДФ — имидодифосфат; ПФ — пирофосфат; ОФ — ортофосфат.



Ф и г. 3. Продукты гидролиза триметафосфиматов [69].

ТМФИМ — триметафосфимат; ДИТМФ — диимидотриметафосфат; ИТМФ — имидотриметафосфат; ТМФ — триметафосфат; ДИТФ — диимидотрифосфат; ИТФ — имидотрифосфат; ТФ — трифосфат; ИДФ — имидодифосфат; ПФ — пирофосфат; ОФ — ортофосфат.

антикоагулянтов, антиоксидантов и поверхностно-активных веществ. В 1966 г. было выпущено 350 млн. фунтов органических соединений фосфора, причем доля каждой из перечисленных групп соединений к концу списка снижается [71]. Большая часть этих соединений в конце концов контактирует с растениями, животными, почвой или грунтовыми водами. Поступая в естественную окружающую среду, органические соединения фосфора расщепляются под действием биологических и (или) химических факторов и в конце концов превращаются в ортофосфаты.

Химическое расщепление вызывается в первую очередь гидролизом, хотя окисление или изомеризация серусодержащих соединений фосфора может протекать до или одновременно с гидролизом. В этом разделе рассматриваются главным образом гидролитическое расщепление органических соединений фосфора, имеющих практическое значение, и пути гидролиза промежуточных соединений, предшествующих конечному продукту гидролиза – ортофосфату.

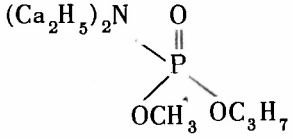
Номенклатура и типы органических соединений фосфора. Перечисленные ниже соединения охватывают большую часть веществ, обычно используемых в сельском хозяйстве и промышленности. Заместители включаются в название соединений с указанием атома,

Несмотря на то что на органические соединения фосфора расходуется лишь 4% основного количества фосфора, производимого ежегодно в США, они широко используются в качестве пластификаторов, инсектицидов, присадок к моторному топливу, флотационных агентов, антикоагулянтов, антиоксидантов и поверхностно-активных веществ. В 1966 г. было выпущено 350 млн. фунтов органических соединений фосфора, причем доля каждой из перечисленных групп соединений к концу списка снижается [71]. Большая часть этих соединений в конце концов контактирует с растениями, животными, почвой или грунтовыми водами. Поступая в естественную окружающую среду, органические соединения фосфора расщепляются под действием биологических и (или) химических факторов и в конце концов превращаются в ортофосфаты.

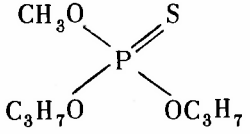
Химическое расщепление вызывается в первую очередь гидролизом, хотя окисление или изомеризация серусодержащих соединений фосфора может протекать до или одновременно с гидролизом. В этом разделе рассматриваются главным образом гидролитическое расщепление органических соединений фосфора, имеющих практическое значение, и пути гидролиза промежуточных соединений, предшествующих конечному продукту гидролиза – ортофосфату.

Номенклатура и типы органических соединений фосфора. Перечисленные ниже соединения охватывают большую часть веществ, обычно используемых в сельском хозяйстве и промышленности. Заместители включаются в название соединений с указанием атома,

к которому они присоединяются. Например, N,N-диэтил-O-метил-O-изопропиламидофосфат отвечает следующей формуле:

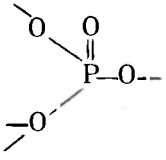


Название атома, к которому присоединяется заместитель, можно опустить, если соединение может быть названо однозначно:

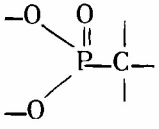


метилди-*н*-пропилтиофосфат

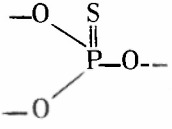
Несимметричные ангидриды называют по исходным пирофосфатам [72]:



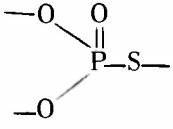
фосфат



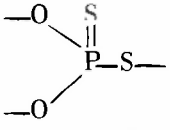
фосфонат



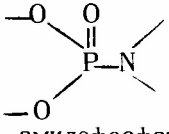
тиофосфат



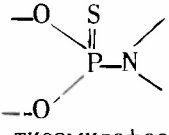
тиолфосфат



тионтиолфосфат

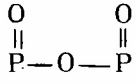


амидофосфат

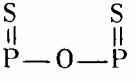


тиоамидофосфат

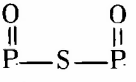
Симметричные ангидриды называют так, как указано ниже:



фосфорный



тионфосфорный



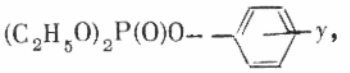
тиолфосфорный

Токсичные фосфаты. Некоторые соединения фосфора, содержащие одну или более эфирных групп, используются как инсектициды

и фумиганты, а также как отравляющие вещества. Токсическое действие некоторых трехзамещенных эфиров фосфорной кислоты связано с их способностью ингибировать передачу нервных импульсов в результате фосфорилирования весьма важных ферментов, так называемых холинэстераз (E):

$$EH + (RO)_2P(O)X \rightarrow (RO)_2POE + HX \qquad (8)$$

Возможность протекания такой реакции подтверждена экспериментальными исследованиями [73, 74]. Фосфорилирование, можно считать, является обычной электрофильной реакцией, поэтому те группы, которые уменьшают электронную плотность атома фосфора эфирной группы, увеличивают токсичность соединения. Так, для ряда соединений с общей формулой



где y – n-NH_2, n-Cl, o-Cl, o-NO_2 и n-NO_2, получены значения pI_{50} 4,0; 3,4; 4,2; 6,5 и 7,7 соответственно [75, 76].

Значение pI_{50} (отрицательный логарифм числа молей соединения, необходимых в заданный момент для восстановления активности холинэстеразы до 50% ее первоначальной величины) приблизительно пропорционально электроотрицательности образующейся фенольной группы и пропорционально кислотности фенолокислоты. Исходя из указанной выше зависимости pI_{50} от электроотрицательности фенольной группы, можно предположить, что токсичные эфиры, содержащие электроноакцепторные группы, должны относительно легко гидролизоваться. И действительно, между константой скорости гидролиза и константой скорости реакции ингибирования наблюдается [77] прямая зависимость.

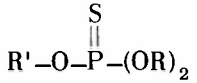
Органические инсектициды – наиболее широко используемые токсичные эфиры – обычно легко гидролизуются в основном растворе. Большинство инсектицидов имеет такую общую формулу:

$$(RO)_2P(=O \text{ (или S)})-O-X \quad \text{(или S)}$$

где R – алкильная группа и X – органический радикал. Обычно гидролиз приводит к расщеплению связи P-O–X с образованием нетоксичного соединения

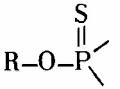
$$(RO)_2P(=O(S))-OH \quad \text{и} \quad HOX$$

В табл. 1 приведены скорости гидролиза инсектицидов, допущенных к применению в Англии [78]. Исследования проводились в условиях, близких к полевым (pH 6 поддерживался с помощью буферного раствора); единственно только гидролиз осуществлялся при повышенной температуре (70°С), чтобы можно было провести измерения в течение 4 дней. Эфиры типа

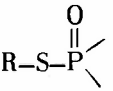


гидролизуются преимущественно до R'OH и  .

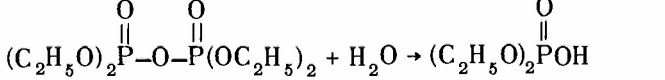
Под действием окисляющих агентов и биологически активной среды соединения со связью  могут образовать соединения со связью  , которые обычно более токсичны и легче гидролизуются, так как сера менее электроотрицательна, чем кислород. Соединения, содержащие



могут, кроме того, подвергаться изомеризации, приводящей к более токсичному веществу, содержащему



Кислотность групп R–S выше, и, следовательно, соединения с такой группой гидролизуется легче, чем с группой R–O. Из табл. 1 также можно видеть, что гидролитическая стабильность увеличивается со сложностью алкильного заместителя (ср. метилпаратион и паратион). Некоторые пирофосфаты также токсичны, хотя они и не включены в приведенный в табл. 1 список. Тетраэтилпирофосфат растворим в воде и гидролизуется до нетоксичного диэтилфосфата в водном растворе согласно следующей реакции:



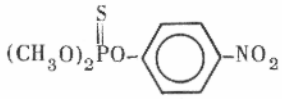
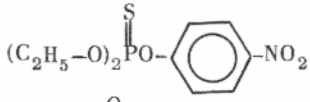
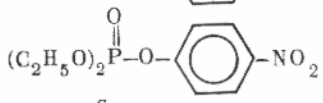
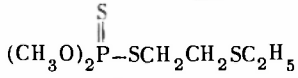
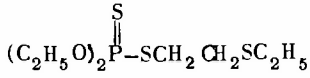
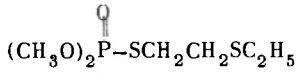
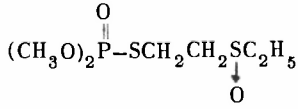
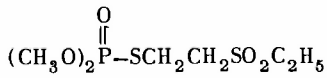
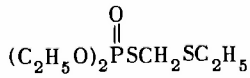
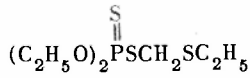
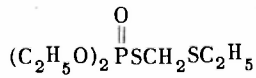
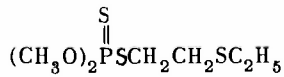
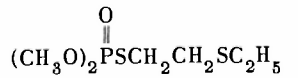
(9)

В водном растворе реакция имеет первый порядок по эфиру; ее константа скорости при 25 и 38 °С равна $1{,}70 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}50 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ соответственно [79]. Алкилгалогенфосфаты

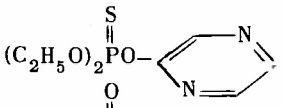
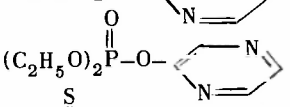
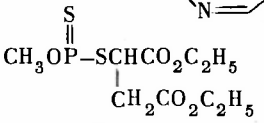
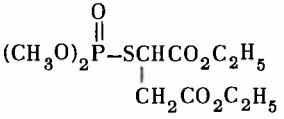


Таблица 1

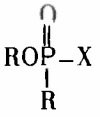
Период полураспада инсектицидов при 70 °С (этанол – вода в соотношении 20:80; буфером поддерживается pH 6,0; концентрация 6 мкг/мл))

Инсектициды	Структура	Период полураспада, ч
Метилпаратион		8,4
Паратион		43,0
О-Аналог паратиона		28,0
Тиометон		17,0
Дисульфотон		32,0
S-Метилдеметон		7,6
Метилоксидеметон		17,1
Сульфон		5,1
S-Деметон		18,0
Форат		1,75
О-Аналог фората		0,5
Тиометон		17,0
S-Метилдеметон		7,6

Продолжение таблицы

Инсектициды	Структура	Период полураспада, ч
Тионазин		29,2
О-Аналог тионазина		8,2
Малатион		7,8
О-Аналог малатиона		7,0

и алкилгалогенфосфонаты



весьма токсичны, и некоторые соединения этого ряда относятся к числу отравляющих веществ. В результате гидролиза они образуют

Таблица 2

Гидролиз алкилгалогенфосфатов и алкилгалогенфосфонатов R'R'R''PO в водных основных растворах

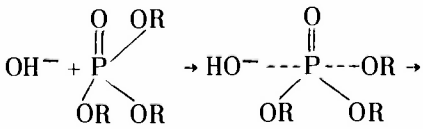
R'	R''	R'''	Температура, °С	k, л/(моль·с)	E, ккал/моль	Литература
CH_3O	CH_3O	F	25	$1{,}82 \cdot 10$	11,6	[80]
C_2H_5O	C_2H_5O	F	25	1,8	–	[81]
изо-C_3H_7O	*изо*-C_3H_7O	F	25	1	–	[82]
CH_3O	CH_3	F	25	$1{,}06 \cdot 10^2$	10,5	[83]
C_2H_5O	CH_3	F	25	$6{,}07 \cdot 10$	11,2	[83]
изо-C_3H_7O	CH_3	F	25	$2{,}58 \cdot 10$	9,1	[83]
$(CH_3)_2N$	C_2H_5O	CN	25	7,49	10,1	[84]
изо-C_3H_7NH	*изо*-C_3H_7NH	F	25,1	$8{,}1 \cdot 10^{-1}$	11,2	[85]

слаботоксичные диалкилфосфаты и моноалкилфосфонаты соответственно. В табл. 2 приведены данные по гидролизу фтор- и цианфосфатов.

Нетоксичные фосфаты. Нетоксичные фосфаты могут попасть в естественную окружающую среду в результате гидролиза инсектицидов или применения пластикатов, поверхностно-активных веществ и т.д. Поскольку фосфорная кислота трехосновная, то возможно образование моно- $ROP(O)(OH)_2$, ди- $(RO)_2P(O)OH$ и тризамещенных эфиров $(RO)_3PO$. В каждом случае гидролиз протекает относительно медленно по сравнению с гидролизом токсичных эфиров [93] (рассмотренных в предыдущем разделе) и отличается механизмом и положением связи, по которой происходит расщепление. В табл. 3 сравниваются скорости гидролиза и положения связи, по которой идет расщепление для метиловых эфиров фосфорной кислоты.

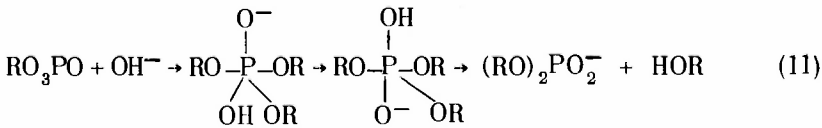
Триэфиры фосфорной кислоты. Большинство реакционноспособных эфиров фосфорной кислоты являются тризамещенными производными – триэфирами. В основных растворах происходит преимущественно расщепление связи между фосфором и кислородом; реакция имеет второй порядок [86]. Однако при низком pH в водных растворах расщепляется связь углерод – кислород эфирной группы, причем реакция имеет псевдопервый порядок [86]. Постулируются два механизма для гидролиза триэфиров [92]:

а) нуклеофильная атака, сходная с реакцией S_N2:



$$OH^- + (RO)_3PO \rightarrow HO\text{---}P(OR)_2(O)\text{---}OR \rightarrow (RO)_2PO_2^- + HOR \qquad (10)$$

б) присоединение и последующее отщепление:



$$RO_3PO + OH^- \rightarrow RO\text{–}P(O^-)(OH)(OR)\text{–}OR \rightarrow RO\text{–}P(OH)(O^-)(OR)\text{–}OR \rightarrow (RO)_2PO_2^- + HOR \qquad (11)$$

Большинство экспериментальных данных подтверждает механизм "а"; однако, если присоединение и отщепление происходят очень быстро, установить механизм реакции фактически невозможно.

Типичные скорости гидролиза нетоксичных триэфиров фосфорной кислоты следующие: $k = 3{,}36 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с) при 35 °С, $E_{акт}$ (энергия активации) = 16,2 ккал/моль для $(CH_3O)_3PO$ [87] и $3{,}73 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с) при 37,5 °С, $E_{акт}$ = 15,0 ккал/моль для $(C_2H_5O)_3PO$ [94].

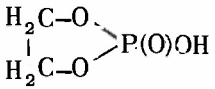
Диэфиры. Диэфиры фосфорной кислоты в растворах ионизуются (pK ~1,5), если только pH не слишком низкий [91, 92], и характеризу-

Таблица 3

Константы скорости гидролиза метиловых эфиров фосфорной кислоты

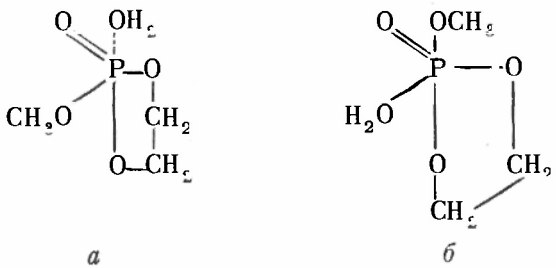
Соединение	Образующиеся группы	Расщепляемая связь	Температура, °С	Константа скорости $k \cdot 10^6$	Условия реакции (μ)	Литература
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	P–O	100	4,03 $с^{-1}$	–	[88]
	H_3PO_4	P–O	100	1,28 $с^{-1}$	–	[88]
	$H_4PO_4^+$	P–O	100	5,45 л/(моль · с)	–	[88]
$CH_3OPO_3H_2$	$CH_3OPO_3H^-$	P–O	100	8,23 $с^{-1}$	0	[89]
	$CH_3OPO_3H_2$	C–O	100	0,50 $с^{-1}$	0	[89]
	$CH_3OPO_3H_3^+$	C–O	100	2,00 л/(моль · с)	0	[89]
	$CH_3OPO_3H_3^+$	P–O	100	1,08 л/(моль · с)	0	[89]
$(CH_3O)_2PO_2H$	$[OH^-][(CH_3O)_2PO_2^-]$	P–O	125	~0,6 л/(моль · с)	1,16	[90]
	$[OH^-][(CH_3O)_2PO_2^-]$	C–O	125	~ 5,4 л/(моль · с)	1,16	[90]
	$(CH_3O)_2PO_2H$	C–O	100	3,3 $с^{-1}$	0	[91]
	$(CH_3O)_2PO_2H$	P–O	100	0,9 $с^{-1}$	0	[91]
	$(CH_3O)_2PO_2H_2^+$	C–O	100	0,91 л/(моль · с)	0	[91]
	$(CH_3O)_2PO_2H_2^+$	P–O	100	0,11 л/(моль · с)	0	[91]
$(CH_3O)_3PO$	$[OH^-][(CH_3O)_3PO]$	P–O	35	330 л/(моль· с)	–	[87]

ются самой низкой реакционной способностью по отношению к анионным нуклеофилам [91]. Исключение составляют циклические пятичленные фосфаты, например



и некоторые диарилфосфаты [86], реакционная способность у которых выше. Анионы медленно реагируют с гидроксил-ионом при 125 °С, при этом преобладает расщепление связи углерод–кислород. В кислых растворах недиссоциированные диэфиры и соответствующие им кислоты гидролизуются также с расщеплением связи углерод–кислород. Моноанион ди-*п*-нитрофенилфосфата взаимодействует с гидроксил-ионом при 25 °С в смеси этанол – вода (80%); реакция имеет второй порядок и $k = 6 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с).

Циклические пятичленные эфиры фосфорной кислоты гидролизуются в основном или кислом растворе в 10^6 раз быстрее, чем их нециклические аналоги [95]. Предполагается, что напряженность кольца ускоряет раскрытие цикла, но это предположение не объясняет, почему ускоряется отщепление метокси-группы от метилэтиленфосфата (см. фиг. 5,*а*), поскольку цикл при таком расщеплении не раскрывается. Согласно [96], гидролиз групп, не входящих в цикл, протекает по механизму, включающему "псевдовращение", и образуется промежуточное соединение тригональнобипирамидальной конфигурации. К атому фосфора присоединяется молекула воды и один атом кислорода этиленгликоля (в апикальном положении, фиг. 4, *а*). Это промежуточное

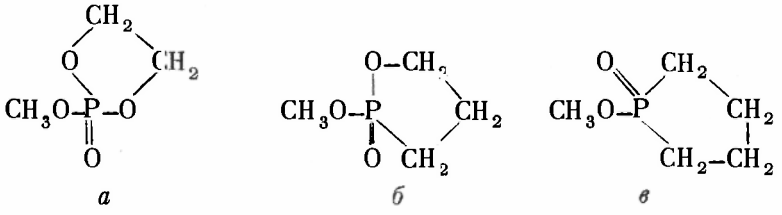


а *б*

Фиг. 4.

соединение перегруппировывается, претерпевая изменения в углах связи, в новую конфигурацию, в которой метоксильная группа располагается около одной вершины (фиг. 4, *б*), после чего метанол отщепляется и пятикоординационная группа разрушается. Однако разрыв

кольца может проходить и без "псевдовращения". Напряженность кольца в промежуточном состоянии снижается, так как угол в 90° для группы O–P–O возможен лишь при условии, что кольцо занимает экваториальное или апикальное положение. В то же время метилпропилфосфонаты (фиг. 5, *б*) легко гидролизуются до метилоксипропилфосфонатов, и гидролиз протекает только с раскрытием цикла.



а *б* *в*

Фиг. 5.

Содержание метанола в продуктах реакции менее одной пятисотой части [97]. Однако циклические фосфинаты (фиг. 5, *в*) гидролизуются при скоростях очень близких к скоростям ациклических аналогов [97]. Сформулированы следующие положения, объясняющие поведение циклических эфиров фосфорной кислоты и отчасти применимые вообще к гидролизу фосфатов: а) гидролиз включает стадию образования пятикоординационного промежуточного соединения тригональнобипирамидальной конфигурации; б) в этом промежуточном соединении присоединяющиеся и отщепляющиеся группы занимают только осевое положение; в) электроотрицательные группы обычно занимают осевое положение (алкильные группы располагаются в экваториальном положении); г) замена осевого положения на экваториальное возможна в результате "псевдовращения". В циклических фосфонатах, следовательно, должно ускоряться раскрытие цикла, а не гидролиз "внешних" (не входящих в цикл) групп, поскольку при псевдовращении метиленовая группа должна занимать апикальное положение или же пятичленное кольцо должно иметь невыгодную диэкваториальную конфигурацию. По тем же причинам в случае циклических фосфинатов ускорения вообще не наблюдается.

Моноэфиры. В водном растворе однозамещенный эфир фосфорной кислоты может существовать в виде недиссоциированного соединения, моно- или дианиона [86, 92]. Большинство моноалкилфосфатов характеризуется простыми зависимостями между константой скорости и pH. Скорости гидролиза достигают максимума при pH ~ 4, т.е. в

области максимальной концентрации моноанионов; скорость этой реакции равна $k_1[ROPO_3H^-]$, где k_1 – константа скорости реакции первого порядка – для моноаниона составляет $8{,}23 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$ при 100,1 °С [89]. Расщепление связи фосфор – кислород наблюдается во всех изученных случаях в области максимальных скоростей [89, 98]. В сильнокислых растворах гидролизуются два дополнительных компонента – нейтральная молекула и ее сопряженная кислота. Полагают, что механизм гидролиза моноалкилфосфатов в виде моноанионов включает отщепление метафосфат-иона [86, 92, 99, 100]

$$ROPO_3H^- \rightarrow ROH + PO_3^- . \qquad (12)$$

Гидролиз дианиона имеет значение только тогда, когда рвущаяся связь Р–О может дать стабильный анион. Дианион ацетилфосфата легко гидролизуется при 39 °С ($\mu = 0{,}6$), причем $k = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$ $мин^{-1}$, в то время как для моноаниона $k = 13{,}0 \cdot 10^{-2}$ $мин^{-1}$ [100]. Оба эти соединения отщепляют ионы метафосфата. Замещенные бензоилфосфаты показывают аналогичную реакционную способность при том же механизме [100].

Нейтральные однозамещенные эфиры фосфорной кислоты, например *трет*-бутилфосфат, легко гидролизуются, если спиртовые группы образуют ионы карбония [101, 102].

Фосфонаты. Дифосфонаты при гидролизе ведут себя аналогично трифосфатам и легко гидролизуются с потерей одной эфирной группы, как показано в табл. 4. Расщепление связи фосфор–кислород

Таблица 4

Гидролиз некоторых фосфонатов в водных основных растворах при 100 °С [106]

Соединение	k^a, л/(моль·с)	Энергия активации, ккал/моль
$(CH_3O)_2(CH_3)PO$	$2{,}35 \cdot 10^{-1}$	13,3
$(C_2H_5O)_2(CH_3)PO$	$1{,}80 \cdot 10^{-2}$	11,6
(*изо*-$C_3H_7O)_2(CH_3)PO$	$4{,}82 \cdot 10^{-4}$	16,1
$(C_6H_5O)_2(CH_3)PO$	3,81	12,85
$(C_2H_5O)_2(C_2H_5)PO$	$9{,}40 \cdot 10^{-3}$	13,9
(*изо*-$C_3H_7O)_2(CH_3)PO$	$4{,}82 \cdot 10^{-4}$	16,1
(*изо*-$C_3H_7O)_2$(*н*-$C_4H_9)PO$	$1{,}51 \cdot 10^{-5}$	22,7

[a] Рассчитана по экспериментальным данным.

наблюдается в основных растворах, а расщепление углерод–кислородной связи – в кислых [103]. Монофосфаты гидролизуются в сильнокислом растворе, очень устойчивы при pH 7 и медленно гидролизуются в основном растворе.

В работе [104] рассматривается влияние электроотрицательности алкильных и хлоралкильных групп на скорости гидролиза диэтилфосфонатов. Для соединений типа $RPO(OC_2H_5)_2$, где R – C_2H_5, CH_3, $ClCH_2$ и Cl_2CH, относительные скорости щелочного гидролиза при 30 °C равны соответственно 0,13; 1; 15,6 и 108 (скорость гидролиза соединения с R = Me принята за 1). У эфиров карбоновых кислот различия в скоростях гидролиза значительно больше.

Скорости гидролиза фосфонатов в основных растворах в очень большой степени зависят от типа заместителя у атома фосфора. Так, для $(изо\text{-}C_3H_7O)_2RPO$ относительные скорости реакции равны 1; 0,16; 0,062; 0,039 и 0,002 для R – CH_3, C_2H_5, $н\text{-}C_3H_7$, $н\text{-}C_4H_9$ и $трет\text{-}C_4H_9$ соответственно. В кислых растворах влияние заместителя намного слабее: относительные скорости для тех же заместителей равны 1; 0,5; 0,5; 0,33 и 0,33. Предполагается [105], что в кислых растворах реакция идет по связи C–O, тогда как в основных растворах атакуется атом фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reynoso A.*, Ann., **83**, 98, 1852; C.R., **34**, 795, 1852.
2. *Griffith E.J., Buxton R.L.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2884, 1967.
3. *Shen C.Y., Callis C.F.*, "Orthophosphoric Acids and Orthophosphates", In Preparative Inorganic Reactions, **2**, Jolly W., Ed., Interscience, New York, 1965.
4. *Van Wazer J.R.*, Phosphorus and Its Compounds, I, Interscience, New York, 1958.
5. *LaMer V.K.*, J. Phys. Chem., **66**, 973, 1962.
6. *Taylor A.W., Gurney E.L., Frazier A.W.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **29**, 317, 1965.
7. *Taylor A.W., Gurney E.L.*, J. Phys. Chem., **65**, 1613, 1961.
8. *Van Wazer J.R., Griffith E.J., McCullogh J.F.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 287, 1955.
9. *Thilo E.*, in Advances in Inorganic and Radiochemistry, **4**, *Emeleus H.J., Sharpe A.G.*, Eds., Academic Press, New York, 1962.
10. *Strauss U.P., Day J.W.*, J. Polym. Sci., Part C, 2161, 1967.
11. *Bell R.N.*, Ind. Eng. Chem., **39**, 136, 1947.
12. *Bunton C.A., Cheirmovich H.*, Inorg. Chem., **4**, 1763, 1965.
13. *Watanabe M., Takahara T., Yamada T.*, Chubu Kogyo Daigaku Kiyo, **4**, 141, 1968.
14. *Friess S.L.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4027, 1952.

15. *Crowther J.P., Westman A.E.R.*, Can. J. Chem., **34**, 969, 1956.
16. *Kiehl S.J., Moose M.F.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 47, 257, 1938.
17. *Munson R.A.*, J. Phys. Chem., **68**, 3374, 1965; **69**, 1761, 1965.
18. *Campbell D.O., Kilpatrick M.L.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 893, 1954.
19. *Topley B.*, Q. Rev., **3**, 345, 1949.
20. *Buyers A.G.*, J. Phys. Chem., **66**, 939, 1962.
21. *Zettlemoyer A.C., Schneider C.H., Anderson H.V., Fuchs R.J.*, J. Phys. Chem., **61**, 991, 1957.
22. *Shen C.Y., Metcalf J.S., O'Grady E.V.*, Ind. Eng.Chem., **51**, 717, 1959.
23. *Shen C.Y., Dyroff D.R.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **5**, 97, 1966.
24. *Griffith E.J.*, Ind. Eng. Chem., **51**, 240, 1959.
25. *Karl-Kruppa E., Callis C.F., Seifer E.*, Ind. Eng. Chem., **49**, 2061, 1957.
26. *Lyons J.W.*, J. Colloid Sci., **19**, 399, 1964.
27. *Thilo E.*, Angew. Chem., **4**, 1065, 1965.
28. *Quimby, J.* Phys. Chem., **58**, 603, 1954.
29. *Smith M.J.*, Can. J. Chem., **37**, 1115, 1959.
30. *Thilo E., Ratz R.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **260**, 255, 1949.
31. *Griffith E.J.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1381, 1964.
32. *Miler D.L., Krol G.J., Strauss U.P.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6882, 1962.
33. *Wicker W., Dido E.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **306**, 48, 1960.
34. *Crutchfield M.M., Irani R.R.*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2815, 1965.
35. *MacElroy W., Glass B.*, Phosphorus Metabolism, Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland, 1951.
36. *Roche J.*, "Phosphatases", in The Enzymes Chemistry and Mechanism of Action, I, *Sumner J., Myrback K.*, eds., Academic Press, New York, 1951.
37. *Bamann E., Henmüller E.*, Naturwiss., **28**, 535, 1940.
38. *Aoki S., Miyachi S.*, Plant Cell Physiol. (Japan), **5**, 241, 1964.
39. *Miura M., Moriguchi Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1522, 1965.
40. *Otani S., Miura M., Doi T.*, Kogyo Kagaku Zasshi, **66**, 593, 1963.
41. *Moriguchi Y., Miura M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 678, 1965.
42. *Wieker W., Grimmer A.R., Thilo E.*, Z. Anorg. Algem. Chem., **330**, 78, 1964.
43. *Strauss U.P., Treithler T.L.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3553, 1956; **77**, 1473, 1955.
44. *Strauss U.P., Krol G.J.*, J. Polym. Sci., Part C, 2171, 1967.
45. *Thilo E., Schulz C., Wichmann E.M.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **272**, 182, 1953.
46. *Thilo E., Wieker W.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **291**, 164, 1957; J. Polym. Sci., **291**, 164, 1963.
47. *McCullough J.F., Van Wazer J.R., Griffith E.J.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4528, 1956.
48. *Aiken S.M., Gill J.B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 2460, 1966.
49. *Gill J.B., Riaz S.A.*, J. Chem. Soc., A, 183, 1969.
50. *Bamann E., Nowothy E.*, Ber., **81**, 463, 1948.
51. *Piotrowska M., Swinarski A.*, Rocz. Chem., **35**, 432, 1961.
52. *Shen C.Y., Stahlheber N.F., Dyroff D.R.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 62, 1969.
53. *Huffman E.O., Fleming J.D.*, J. Phys. Chem., **64**, 240, 1960.
54. *Shen C.Y., Dyroff D.R.*, "Condensed Phosphoric Acids and Condensed Phosphates", in Preparative Inorganic Reactions, **5**, Jolly W., Ed., Interscience, New York, 1968.

55. *Thilo E., Schuelke U.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **341**, 293, 1965.
56. *Griffith E.J., Buxton R.L.*, Inorg. Chem., **4**, 549, 1965.
57. *Shen C.Y.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **5**, 272, 1966.
58. *Healy R.M., Kilpatrick M.L.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5258, 1955; **79**, 6575. 1957.
59. *Indelli A.*, Am. Chim. (Rome), **46**, 367, 1956.
60. *Meyerhof O., Shatos R., Kaplan A.*, Biochim. Biophys. Acta, **12**, 121, 1953.
61. *Carroll R.L., Mesmer R.E.*, Inorg. Chem., **6**, 1137, 1967.
62. *Blaser V.B., Worms K.H.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **311**, 313, 1961.
63. *Mesmer R.E., Carrol R.L.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1381, 9166.
64. *Riess J.G., Van Wazer J.R.*, Inorg. Chem., **5**, 178, 1966; *Shen C.Y.*, inpublished information.
65. *Quimby O.T., Narath A., Lohmann F.H.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4493, 1956; **82**, 1099, 1960.
66. *Pollard F.H., Nickless G., Warrender R.W.*, J. Chromatogr., **9**, 493, 513, 1962.
67. *Pollard F.H., Nickless G., Bigwood A.M.*, J. Chromatogr., **11**, 534, 1963; **12**, 527, 1963; **16**, 207, 1964.
68. *Quimby O.T., Flautt T.J.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **296**, 220, 1958.
69. *Feldmann V.W., Thilo E.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **327**, 159, 1964.
70. *Nielson M.L., Ferguson R.R., Coakley W.S.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 99, 1961.
71. *Van Wazer J.R.*, Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, **15**, Wiley, New York, 1968.
72. *O'Brien R.D.*, Toxic Phosphorus Esters, Academic Press, New York, Chapter 1, 1960.
73. *Aldrege W.N.*, Biochem. J., **54**, 442, 1953.
74. *Hartley B.S., Kilby B.A.*, Biochem. J., **50**, 672, 1952.
75. *Ketelaar J.A.A.*, Trans. 9th Int. Congr. Entomol., Amsterdam, 1951, **2**, 318, 1953.
76. *Ahmed M.K., Casida J.E., Nichols R.E.*, J. Agric. Food Chem., **6**, 740, 1958.
77. *Aldridge W.N., Davison A.N.*, Biochem. J., **52**, 663, 1952.
78. *Ruzicka J.H., Thompson J., Wheals B.B.*, J. Chromatogr., **31**, 37, 1967.
79. *Coates H.*, Ann. Appl. Biol., **36**, 156, 1949.
80. *Aksnes G.*, Acta Chem. Scand., **14**, 1515, 1960.
81. *Hudson R.F., Keay L.*, J. Chem. Soc., 1859, 1960.
82. *Kilpatrick M., Kilpatrick M.L.*, J. Phys. Chem., **53**, 1371, 1949.
83. *Larson L.*, Acta Chem. Scand., **11**, 1131, 1957.
84. *Larson L.*, Acta Chem. Scands., **12**, 783, 1958.
85. *Heath D.F.*, J. Chem. Soc., 3796, 1956.
86. *Bruice T.C., Benkovic S.S.*, Bio-organic Mechanisms, Benjamin, New York, Chapters 5 and 6, 1966.
87. *Barnard P.W.C., Bunton C.A., Llewellyn D,R., Vernon G.A., Welch W.A.*, J. Chem. Soc., 2670, 1961.
88. *Bunton C.A., Llewellyn D.R., Vernon C.A., Welch V.A.*, J. Chem. Soc., 1636, 1961.
89. *Bunton C.A., Llewellyn D.R., Oldham K.G., Vernon C.A.*, J. Chem. Soc., 3574, 1958.
90. *Cox J.R., Jr.*, Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1959.

91. *Bunton C.A., Mhala M.M., Oldham K.G., Vernon C.A.*, J. Chem. Soc., 3293, 1960.
92. *Cox J.R., Jr., Ramsay O.B.*, Chem. Rev., **64**, 317, 1961.
93. *Ketelaar J.A.A., Gersmann H.R., Hartog F.*, Rec. Trav. Chim., **71**, 1253, 1952.
94. *Ketelaar J.A.A., Gersmann H.R.*, Rec. Trav. Chim., **77**, 973, 1958.
95. *Kumamoto J., Cox J.R., Jr., Westheimer F.H.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4858, 1956.
96. *Westheimer F.H.*, Acc, Chem. Res., **1**, 70, 1968.
97. *Dennis E.A., Westheimer F.H.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3431, 3432, 1966.
98. *Butcher W.W., Westheimer F.H.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2420, 1955.
99. *Bunton C.A.*, Acc. Chem. Res., **3**, 257, 1970; J. Chem. Educ., **45**, 21, 1968.
100. *DiSabato G., Jenks W.P.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4400, 1961.
101. *Bunton C.A., Llewellyn D.R., Oldham K.G., Vernon C.A.*, J. Chem. Soc., 3588, 1958.
102. *Bunton C.A., Humeres E.*, J. Org. Chem., **34**, 572, 1969.
103. *Keay L.*, Can. J. Chem., **43**, 2637, 1965.
104. *Aksnes G., Songstad J.*, Acta Chem. Scand., **19**, 893, 1965.
105. *Kilpatrick M., Jr., Kilpatrick M.L.*, J. Phys. Colloid Chem., **53**, 1371, 1385, 1949.
106. *Hudson R.F., Keay L.*, J. Chem. Soc., 2463, 1956.
107. *Libby R.A.*, Inorg. Chem., **10**, 386, 1971.

12

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ

А. Ф. Келст

которые находят различное промышленное применение, достаточно полно изучена. Следует надеяться, что обзор констант протонной диссоциации нескольких типов хелатообразующих агентов поможет читателю лучше понять значение этого свойства при образовании комплексов с металлами.

МЕТОДЫ

Разработано несколько методов для определения кислотности многоосновных кислот. Наиболее часто используют потенциометрические [6 – 8], калориметрические [9] и спектрофотометрические [10]



(росфатов и полифосфонатов отщеплять протон определяет образование комплексов этих соединений с металлами. Кислотность полифосфатов и полифосфонатов, а также других хелатообразующих агентов, которые находят различное промышленное применение, достаточно полно изучена. Следует надеяться, что обзор констант протонной диссоциации нескольких типов хелатообразующих агентов поможет читателю лучше понять значение этого свойства при образовании комплексов с металлами.

МЕТОДЫ

Разработано несколько методов для определения кислотности многоосновных кислот. Наиболее часто используют потенциометрические [6 – 8], калориметрические [9] и спектрофотометрические [10]

методы. Большинство потенциометрических методов основано на методах Бьеррума [11].

Рассматриваемое кислотно-основное равновесие определяется величинами pK_n $(-\lg K_n)$ и соответствует следующему процессу диссоциации:

$MP_2O_7^{3-}$	0,80 ± 0,06	1,00 ± 0,06	2,39 ± 0,06	[15]
$MHP_2O_7^{2-}$	Не определена	Не определена	1,03 ± 0,06	[15]
$MP_3O_{10}^{4-}$	1,39 ± 0,06	1 64 ± 0,06	2,87 ± 0,06	[16]
$MHP_3O_{10}^{3-}$	Не определена	0,77 ± 0,06	0,83 ± 0,06	[16]
$MP_4O_{13}^{5-}$	1,71	1,79	2,64	[17]
$MHP_4O_{13}^{4-}$	1,71	1,10	1,59	[17]

с ионами пиро-, три- и тетрафосфат

Комплекс	$\lg K_{KL}$	$\lg K_{NaL}$	$\lg K_{LiL}$	Литература
$MP_2O_7^{3-}$	0,80 ± 0,06	1,00 ± 0,06	2,39 ± 0,06	[15]
$MHP_2O_7^{2-}$	Не определена	Не определена	1,03 ± 0,06	[15]
$MP_3O_{10}^{4-}$	1,39 ± 0,06	1 64 ± 0,06	2,87 ± 0,06	[16]
$MHP_3O_{10}^{3-}$	Не определена	0,77 ± 0,06	0,83 ± 0,06	[16]
$MP_4O_{13}^{5-}$	1,71	1,79	2,64	[17]
$MHP_4O_{13}^{4-}$	1,71	1,10	1,59	[17]

Таблица 2

Величины pK для содержащих фосфор и не содержащих фосфор хелатообразующих агентов

Агент	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6	Электролит[a]	Температура, °C	μ	Литература
I. *Фосфаты*										
Фосфорная кислота	2,12	7,20	12,36				TMA^+Cl^-	25	0	[9]
			12,38					25	0	[10]
	2,36	6,61	11,1				TMA^+Br^-	25	1,0	[22]
Пирофосфорная кислота	−0,44	2,64	6,76	9,41			TMA^+Cl^-	25	0	[9]
		2,64	6,76	9,42			TMA^+Cl^-	25	0	[15]
			6,12	8,98			TMA^+Cl^-	25	0,1	[27]
	0,82	1,81	6,13	8,93			TMA^+Cl^-	25	1,0	[23]
	~ 1,7	1,75	5,98	8,74			TMA^+Br^-	25	1,0	[22]
Трифосфорная кислота	−0,51	1,20	2,30	6,50	9,24		TMA^+Cl^-	25	0	[9]
			2,30	6,50	9,24		TMA^+Cl^-	25	0	[15]
				5,79	8,81		TMA^+Cl^-	25	0,1	[27]
	~ 0,51	1,15	2,04	5,69	8,56		TMA^+Br^-	25	1,0	[22]
		1,06	2,11	5,83	8,81		TMA^+Cl^-	25	1,0	[24]
Тетрафосфорная кислота				2,59	6,75	8,50	$NaNO_3$	25	0	[16]
					7,38	9,11	TMA^+Cl^-	25	0	[23]
				2,20	5,95	7,54	$NaNO_3$	25	0,1	[16]
					5,91	8,88	TMA^+Cl^-	25	0,1	[27]
				1,78	5,52	7,07	$NaNO_3$	25	0,3	[16]
				1,30	4,96	6,48	$NaNO_3$	25	1,0	[16]

Агент	pK_1	pK_2	pK_3
			1,36
II. *Амидофосфаты*			
Амидофосфорная кислота	2,74	8,05	
	3,3	8,28	
Имидодифосфорная кислота	~1,5	2,66	7,32
	~2	2,85	7,08
	~2	2,81	7,05
	~1,5	3,05	7,62
Диимидотрифосфорная кислота	~1	~2	3,03
	~0	~2	3,83
	~0	~2	3,94
	~1	~2	3,36
III. *Метиленфосфонаты*			
$H_2O_3PCH_2PO_3H_2$	2,2	2,87	7,45
		2,5	6,87
	1,7	2,75	7,33
$H_2O_3PCH_2CH_2PO_3H_2$	1,5	3,18	7,62
	1,5	2,86	7,50
$H_2O_3PCH_2CH_2CH_2PO_3H_2$	1,6	3,06	7,65
	1,6	2,81	7,50
		2,6	7,34
$H_2O_3P(CH_2)_nPO_3H_2$	1,7	3,19	7,78
$n = 4$	1,7	2,85	7,58
		2,7	7,54
$n = 6$	1,8	3,12	7,73
	1,8	3,07	7,65
$n = 10$	2,1	3,27	7,93
	2,1	3,15	7,74

Продолжение табл. 2

$pK_д$	pK_5	pK_6	Электролит[a]	Температура, °C	μ	Литература
2,23	6,63	8,34	TMA^+Cl^-	25	1,0	[23]
			KCl	26,5	0,5	[26]
			TMA^+Br^-	25	1,0	[22]
10,22			TMA^+Br^-	25	0,1	[22]
9,72			TMA^+Br^-	25	0,2	[22]
9,77			TMA^+Br^-	25	0,3	[22]
10,36			TMA^+Br^-	25	1,0	[22]
6,61	9,84		TMA^+Br^-	25	0,1	[22]
7,02	9,92		TMA^+Br^-	25	0,2	[22]
7,74	9,95		TMA^+Br^-	25	0,3	[22]
6,68	10,00		TMA^+Br^-	25	1,0	[22]
10,69			TMA^+Br^-	25	0	[35]
10,33			KCl	20	0,1	[34]
10,42			TMA^+Br^-	25	0,1	[35]
9,28			TMA^+Br^-	25 – 50	0	[35]
9,08			TMA^+Br^-	25 – 50	0,1	[35]
8,63			TMA^+Br^-	25 – 50	0	[35]
8,43			TMA^+Br^-	25 – 50	0,1	[35]
8,35			KCl	20	0,1	[34]
8,58			TMA^+Br^-	25 – 50	0	[35]
8,38			TMA^+Br^-	25 – 50	0,1	[35]
8,38			KCl	20	0,1	[34]
8,56			TMA^+Br^-	25 – 50	0	[35]
8,34			TMA^+Br^-	25 – 50	0,1	[35]
8,94			TMA^+Br^-	25 – 50	0	[35]
8,83			TMA^+Br^-	25 – 50	0,1	[35]

IV. *Аминометилфосфонаты*										
$N(CH_2PO_3H_2)_3$	<2	<2	4,30	5,46	6,66	12,34	KNO_3	25	1,0	[25]
$N(CH_2PO_3H_2)_2CH_2CO_2H$	1,73	2	5,01	6,37	10,80		KNO_3	25	0,1	[29]
$N(CH_2PO_3H_2)(CH_2CO_2H)_2$	2,0	2,25	5,57	10,76			KCl	20	0,1	[30]
			5,80	10,64			KCl	30	0,1	[30]
$ON(CH_2PO_3H_2)_2$	<2	<2	3,28	5,26	6,95	12,05	KNO_3	25	1,0	[28]
$CH_3CH_2N(CH_2PO_3H_3)_2$	<2	4,70	5,92	12,42			KNO_3	25	1,0	[25]
$(CH_3CH_2)_2NCH_2PO_3H_2$	5,79	12,32					KNO_3	25	1,0	[25]
$H_2O_3PCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	1,9	2,45	6,54	10,46			KCl	20	0,1	[29]
$(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$	1,46	2,72	5,05	6,18	6,63	7,43 (pK_7 9,22; pK_8 10,60)	KCl	25	0,1	[31]
$(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$	2,83	3,52	5,46	7,72	10,6	11,2	KNO_3	25	1,0	[32]
V. *Аминометилкарбоксилаты*										
$N(CH_2CO_2H)_3$	1,9	2,5	9,73				KNO_3	25	0,1	[28]
	1,8	2,49	9,73				KCl	20	0,1	[29]
$ON(CH_2CO_2H)_3$	<2	2,57	7,89				KNO_3	25	0,1	[28]
$CH_3N(CH_2CO_2H)_3$	2,1	9,65					KCl	20	0,1	[29]
$HO_2CCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	2,0	3,69	9,66				KCl	20	0,1	[29]
$(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	2,0	2,67	6,16	10,26						[33]

[a] TMA^+ – ион тетраметиламмония.

применять для изучения равновесия протон – лиганд. При использовании этих солей в качестве фоновых электролитов кажущаяся кислотность лиганда будет увеличиваться в результате образования комплекса. В качестве электролита часто используют тетраметиламмониевые соли, поскольку комплексы с катионом этой соли не образуются.

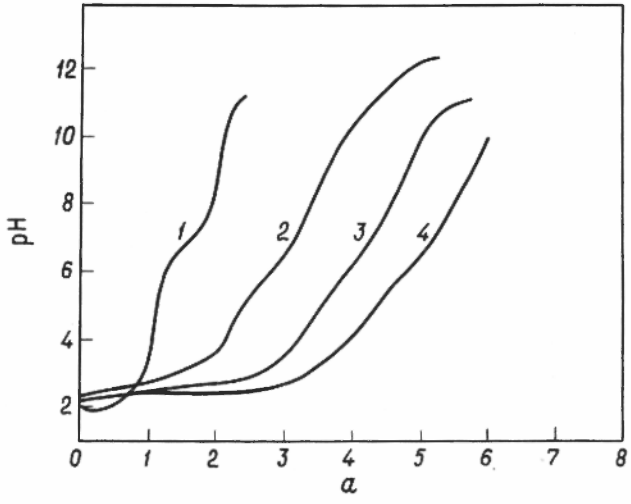
В табл. 2 приведены константы диссоциации большинства наиболее часто встречающихся хелатообразующих агентов. Наиболее полные таблицы констант кислотной диссоциации и констант устойчивости комплексов металлов для многих из этих веществ, а также для других комплексообразующих групп опубликованы ранее [18 – 20].

ЛИНЕЙНЫЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР

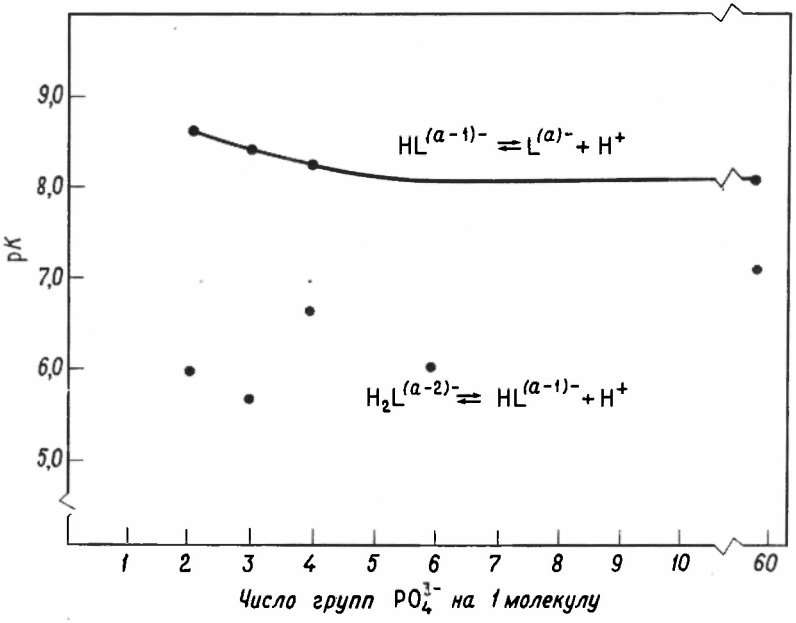
Линейные полифосфаты наиболее часто используют в качестве комплексообразующих агентов. Эти полимерные вещества состоят из тетраэдрических фосфатных групп PO_4^{3-}. Кривая титрования фосфатов обладает двумя точками перегиба: вблизи pH 4,5 и 9,5. Каждая фосфатная группа содержит довольно кислотный протон, который диссоциирует до достижения pH 4,5. Титрование в области pH 4,5 – 9,5 указывает на существование ряда концевых фосфатных групп, которые содержат слабокислотные протоны. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 имеет третий протон, который не обнаруживается в большинстве случаев при pH-титровании. На фиг. 1 представлены кривые титрования фосфорной, пиро-, триполи- и тетрафосфорной кислот. Константа ионизации, соответствующая отщеплению последнего протона, становится более "кислотной" с увеличением длины цепи. Предполагается, что для линейных полифосфатов константа диссоциации будет приближаться к значению 10^{-8} по мере увеличения длины цепи [21].

На фиг. 2 показана зависимость значений pK, соответствующих удалению двух последних протонов из полифосфатов, от числа тетраэдрических фосфатных групп (при 25°C с использованием 1,0 M растворов тетраметиламмониевых солей в качестве электролита). Эти данные опубликованы Ирани и Кэлли [22] и включают значения pK для двух последних стадий диссоциации линейных полифосфатов:

$$\begin{array}{ccc} O & O & O \\ HOP & (OPO)_n & POH \\ O & O & O \\ H & H & H \end{array}$$



Ф и г. 1. Кривые титрования фосфорной (*1*), пирофосфорной (*2*), триполифосфорной (*3*) и тетрафосфорной (*4*) кислот (*a* — число грамм-эквивалентов гидроокиси тетраметиламмония).



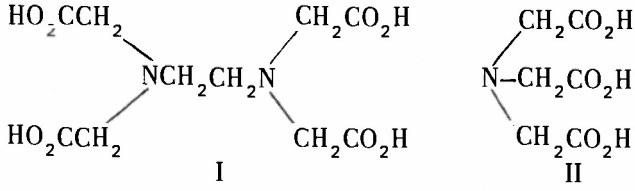
Ф и г. 2. График зависимости значений pK_n и pK_{n-1} от числа фосфатных групп в линейных полифосфатах.

где $n = 4$ и $n = 58$. При $n = 4$ соответствующие значения pK равны 8,13 и 5,98, а при $n = 58$ они составляют 8,17 и 7,22. Для тетрафосфорной кислоты использованы данные Уоттерса и др. [23]. По-видимому, кислотность последнего отщепляющегося протона возрастает с увеличением длины цепи, хотя для подтверждения этой тенденции необходимы дополнительные данные.

Существование аномально низких значений pK_4 для $H_5P_3O_{10}$, не подчиняющихся общей закономерности (увеличению pK_{n-1} с увеличением длины цепи), объясняется "закручиванием" трифосфат-иона вокруг первого атома водорода с образованием исключительно устойчивой структуры [23]. Когда связывается второй протон, эта структура разрушается и константа диссоциации $H_2P_3O_{10}^{3-}$ увеличивается. Это явление было исследовано методом ЯМР ^{31}P [24]. Амидофосфаты – соединения, образующиеся при соединении атомов фосфора через группы –NH– (вместо атомов кислорода). Замещение кислорода более электроотрицательной группой –NH– снижает кислотность амидофосфатов относительно фосфатов. Это особенно проявляется при сравнении значений pK_n и pK_{n-1} имидодифосфорной и имидотрифосфорной кислот и пирофосфорной и трифосфорной кислот. Метилендифосфорная кислота представляет третий тип линейных фосфорсодержащих комплексообразующих соединений, в которых атомы фосфора связаны группой $-CH_2-$. Значение pK_n этой кислоты больше, чем для имидодифосфорной кислоты, что, по-видимому, обусловлено большей электроотрицательностью группы $-CH_2-$. Поскольку число групп $-CH_2-$, соединяющих группы $-PO_3H_2$, больше трех, значения pK_n и pK_{n-1} приближаются к постоянным величинам: 8,5 и 7,9 соответственно. Статистическое рассмотрение показывает, что разность $pK_n - pK_{n-1}$ должна приближаться к 0,6 по мере удаления кислотных групп друг от друга до тех пор, пока внутримолекулярное взаимодействие не станет ничтожно мало. Это взаимодействие почти исчезает, когда фосфонатные группы разделены более чем тремя группами $-CH_2-$ [35].

НЕЛИНЕЙНЫЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР

Исключительные комплексообразующие свойства *N*, *N*, *N'*, *N'*-этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (I) и нитрилотриуксусной кислоты (НТА) (II) вызывают большой интерес к этому основному классу хелатообразующих соединений.



I II

Кроме карбоксилсодержащих аминометилполианионов, исследованы многие аминометилфосфонаты. Синтезированы и изучены хелатообразующие свойства многих соединений, образующихся в результате последовательного замещения ацетогруппы нитрилотриуксусной и *N*, *N*, *N'*, *N'*-этилендиаминтетрауксусной кислот метилфосфонатной группой. Константы кислотной диссоциации для ряда этих соединений представлены в табл. 2. Значение p*K*, соответствующее отщеплению последнего протона, довольно большое и указывает на то, что этот протон присоединен к атому азота, а не к фосфонатной или карбоксилатной группам. Это положение иллюстрируется кислотным равновесием для ЭДТА (схема 1) и этилендиаминтетраметилфосфорной кислоты (схема 2). При изучении аминометилфосфонатов в качестве фоновых электролитов использовались соли калия, поскольку в их отсутствие константа диссоциации, соответствующая отщеплению наименее кислотного протона, меньше 10^{-13}; это значение слишком мало для точного измерения потенциометрическим титрованием.

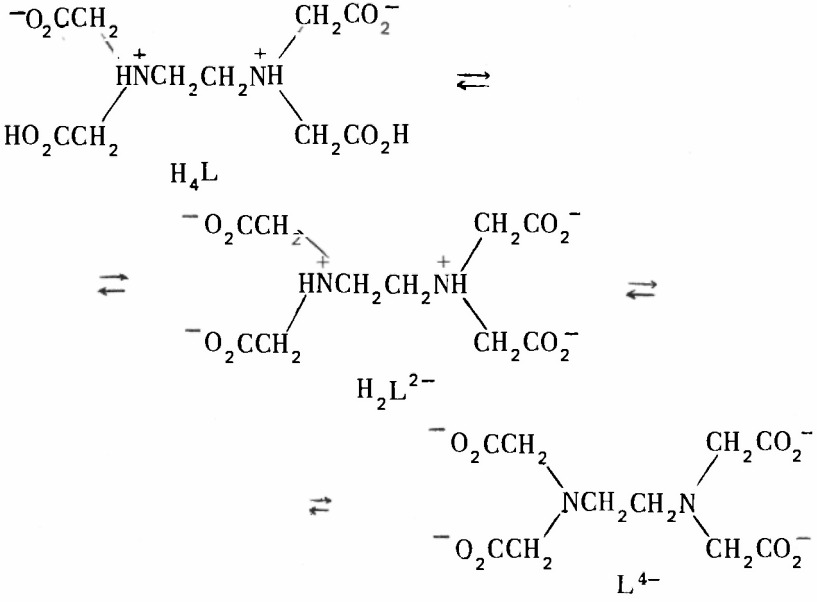
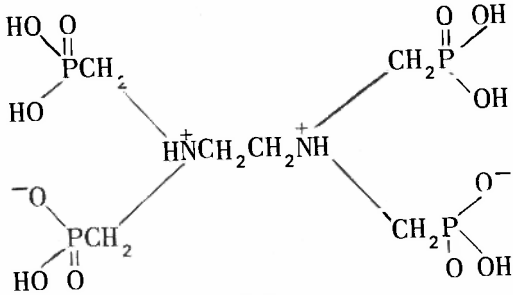
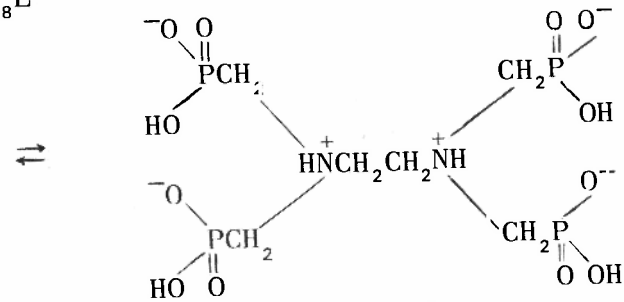


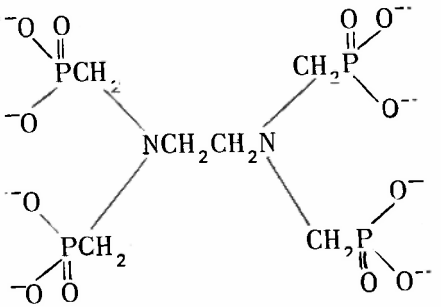
Схема 1



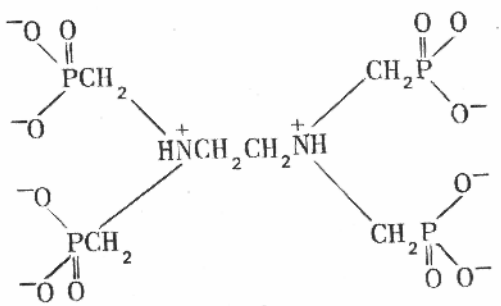
H_8L



H_6L^{2-}



L^{8-}

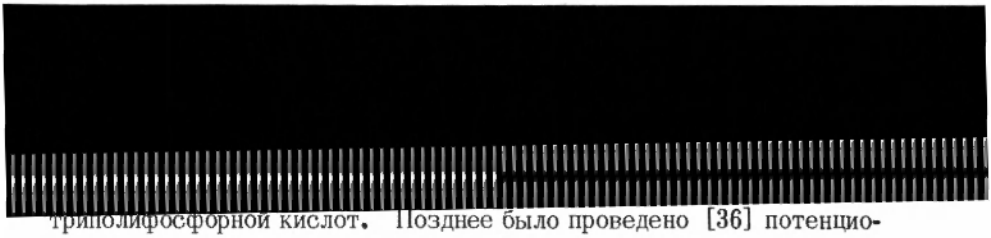


H_2L^{6-}

Схема 2

Близость значений pK для аминометилфосфонатов и значений $\Delta pK = pK_n - pK_{n-1}$ для ряда этих лигандов подтверждает существование биполярного иона. Результаты исследований методом ЯМР ^{31}P и ^{1}H подтверждают представление об участии азота в последней стадии депротонирования аминометилфосфонатов [24]. Хотя для количественной оценки заряда атома азота и структурных эффектов необходимы дополнительные исследования, очевидно, что атом азота имеет большее значение при образовании комплексов металлов в случае аминоацетатов, чем в случае аминометилфосфонатов. Это подтверждается сравнением констант устойчивости комплексов нитрилотриуксусной и нитрилотри(метиленфосфорной) кислот и соответствующих N-окисей. Константа устойчивости комплекса $ON(CH_2CO_3H_2)_3$ с кальцием в 10^4 раз меньше, чем для $N(CH_2CO_2H)_3$, в то время как при переходе от $N(CH_2PO_3H_2)_3$ к $ON(CH_2PO_3H_2)_3$ наблюдается снижение константы устойчивости только в 10 раз (см. табл. 4). Очевидно, что в случае $N(CH_2PO_3H_2)_3$ больший отрицательный заряд (–6) способствует более прочному связыванию, чем в $N(CH_2CO_2H)_3$ (заряд –3).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОНИЗАЦИИ ОРТО-, ПИРО- И ТРИПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТ



триполифосфорной кислот. Позднее было проведено [36] потенциометрическое изучение ионизации трифосфорной кислоты при различных температурах. Данные, суммирующие результаты обеих работ, представлены в табл. 3.

КИСЛОТНОСТЬ И ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ

Широко распространено представление, согласно которому анионы более слабых кислот образуют более стабильные комплексы. При рассмотрении комплексообразующих свойств важно знать взаимосвязь между размером и зарядом катиона и размером, конфигурацией и зарядом аниона. В табл. 4 представлены значения pK диссоциации последнего протона для ряда полианионов и константы устойчивости комплексов кальция с полностью ионизированными лигандами.

Термодинамические парамет

Реакция
$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$
$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$
$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$
$HP_2O_7^{3-} \rightleftarrows H^+ + P_2O_7^{4-}$
$H_2P_2O_7^{2-} \rightleftarrows H^+ + HP_2O_7^{3-}$
$H_3P_2O_7^- \rightleftarrows H^+ + H_2P_2O_7^{2-}$
$H_4P_2O_7 \rightleftarrows H^+ + H_3P_2O_7$
$HP_3O_{10}^{4-} \rightleftarrows H^+ + P_3O_{10}^{5-}$
$H_2P_3O_{10}^{3-} \rightleftarrows H^+ + HP_3O_{10}^{4-}$
$H_3P_3O_{10}^{2-} \rightleftarrows H^+ + H_2P_3O_{10}^{3-}$
$H_4P_3O_{10}^- \rightleftarrows H^+ + H_3P_3O_{10}^{2-}$
$H_5P_3O_{10} \rightleftarrows H^+ + H_4P_3O_{10}^-$

[а] В скобках даны значения, рассчита

[б] В скобках приведены значения из р

Таблица 3

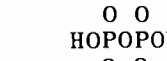
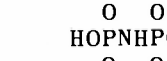
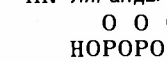
рто-, пиро- и трифосфорной кислот при 25°С [9]

	ΔG°, ккал/моль	ΔH°, ккал/моль	ΔS°, энтр. ед.
	16,86	2,6	−48
	9,82	0,6	−31
	2,89	−1,9	−16
	12,84	0,4	−42
	9,22	0,1	−31
	3,60	−3,0	−22
	−0,6	−3,0	−8
	12,60 (12,8)[а]	0,1 (−4,18)[б]	−42 (−57,13)[в]
	8,86 (8,3)	−1,5 (−4,48)	−31 (−43,0)
	3,14 (3,2)	−2,5 (−1,46)	−19 (−15,51)
	1,64 (0,8)	−2,5 (−1,41)	−14 (−7,29)
	−0,7	−2,5	−6

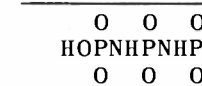
для ΔH° и ΔS° из работы [36].

Таблица 4

Значения pK_n и константы устойчивости комплексов кальция для некоторых полианионов

Лиганд	pK_n^a	$\lg K_{CaL}^a$	Электролит	Литература, °С
I. *Лиганды с зарядом −3*				
$N(CH_2CO_2H)_3$	9,73 [29]	6,41 [29]	0,1 н. KCl	[20]
$ON(CH_2CO_2H)_3$	7,89 [28]	2,46 [28]	0,1 н. KNO_3	[25]
$HO_2CCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	9,66 [29]	5,04 [29]	0,1 н. KCl	[20]
$HO_3SCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	8,16[29]	5,44[29]	0,1 н. KCl	[20]
II. *Лиганды с зарядом −4*				
	8,98 [27]	5,39[7]	0,1 н. TMA^+Cl^-	[25]
	10,22 [22]	5,36 [37]	0,1 н. TMA^+Cl^-	[25]
$N(CH_2PO_3H_2)(CH_2CO_2H)_2$	10,76 [29]	7,18 [29]	0,1 н. KCl	[20]
$CH_3CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$	12,42 [25]	3,36 [25]	1,0 н. KNO_3	[25]
$H_2O_3PCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	10,46 [29]	5,44 [29]	0,1 н. KCl	[20]
$(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	10,26 [33]	10,59 [33]		
III. *Лиганды с зарядом −5*				
	8,81 [27]	6,41 [7]	0,1 н. TMA^+Br^-	[25]

Продолжение табл. 4

Лиганд	pK_n[a]	$\lg K_{CaL}$[a]	Электролит	Литература, °C
	9,84 [22]	6,74 [37]	0,1 н. TMA^+Br^-	[25]
$N(CH_2PO_3H_2)_2CH_2CO_2H$	10,80 [31]	6,17 [31]	0,1 н. KNO_3	[25]
IV. *Лиганды с зарядом −6*				
$N(CH_2PO_3H_2)_3$	12,34 [25]	6,68 [25]	1 н. KNO_3	[25]
$ON(CH_2PO_3H_2)_3$	12,05 [28]	5,69 [28]	1 н. KNO_3	[25]
V. *Лиганды с зарядом −8*				
$(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$	10,60 [31]	5,74 [31]	0,1 н. KCl	[25]

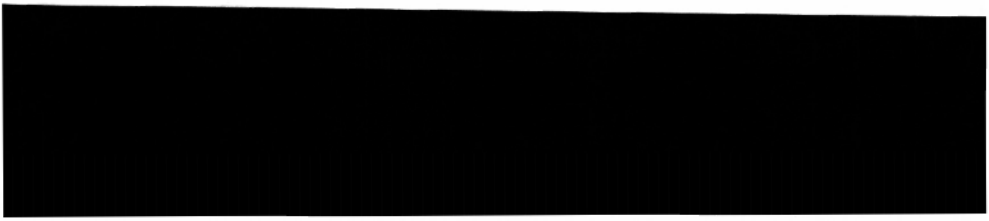
[a] В квадратных скобках указана оригинальная работа.

За исключением нескольких случаев, представление, согласно которому анионы более слабых кислот дают более стабильные комплексы с металлами, должно приниматься с осторожностью.

Необходимы дополнительные исследования для выяснения роли основности и объяснения ее влияния на устойчивость комплексов металлов. Изучение термодинамики ионизации комплексообразующих агентов и термодинамики образования их комплексов с металлами позволит объяснить эти явления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hale R.E.*, U.S. Patent 1, 956, 515, 1934.
2. *Van Wazer J.R., Callis C.F.*, Chem. Rev., **58**, 1011, 1958.
22. *Irani R.R., Callis C.F.*, J. Phys. Chem., **65**, 934, 1961.
23. *Watters J.J., Sturrock P.E., Simonaitis R.E.*, Inorg. Chem., **2**, 765, 1963.
24. *Crutchfield M.M., Callis C.F., Irani R.R., Roth G.C.*, Inorg. Chem., **1**, 813, 1962.
25. *Carter R.P., Carroll R.L., Irani R.R.*, Inorg. Chem., **6**, 939, 1967.



16. *Walters J.I., Lambert S.M., Loughran E.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3651, 1957.
17. *Watters J.J., Matsumoto S.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2955, 1967.
18. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G.*, Stability Constants, Part I, Organic Ligands, Special Publ. No. 6, The Chemical Society, London, 1957.
19. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G.*, Stability Constants, Part II, Inorganic Ligands, Special Publ. No. 7, The Chemical Society, London, 1958.
20. *Sillen L.G., Martell A.E., Eds.*, Stability Constants, 2nd. ed., The Chemical Society, London, 1964.
21. *Van Wazer J.R., Holst K.A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 639, 1950.
22. *Irani R.R., Callis C.F.*, J. Phys. Chem., **65**, 934, 1961.
23. *Watters J.J., Sturrock P.E., Simonaitis R.E.*, Inorg. Chem., **2**, 765, 1963.
24. *Crutchfield M.M., Callis C.F., Irani R.R., Roth G.C.*, Inorg. Chem., **1**, 813, 1962.
25. *Carter R.P., Carroll R.L., Irani R.R.*, Inorg. Chem., **6**, 939, 1967.

26. *Peacock C.J., Nickless G.*, Z. Naturforsch., **24**, 245, 1969.
27. *McNabb W.M., Hazel J.F., Baxter R.A.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1585, 1968.
28. *Carter R.P., Crutchfield M.M., Irani R.R.*, Inorg. Chem., **6**, 943, 1967.
29. *Schwarzenbach G., Ackerman H., Ruckstuhl P.*, Helv. Chim. Acta, **32**, 1175, 1949.
30. *Ockerbloom N., Martell A.E.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2351, 1958.
31. *Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2567, 1965.
32. *Rajan K.S., Murase J., Martell A.E.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4408, 1969.
33. *Schwarzenbach G., Freitag E.*, Helv. Chim. Acta, **34**, 1492, 1951.
34. *Schwarzenbach G., Zurc J.*, Monatsh. Chem., **81**, 202, 1950.
35. *Irani R.R., Moedritzer K.*, J. Phys. Chem., **66**, 1349, 1962.
36. *Mitra R.P., Thukral B.R.*, Indian J. Chem., **8**, 347, 1970.
37. *Irani R.R., Callis C.F.*, J. Phys. Chem., **65**, 296, 1961.

13

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФОСФАТНЫХ ДЕФЛОКУЛЯНТОВ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Дж. У. Лайонз

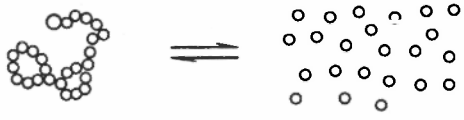
"Монсанто Компани", Сент-Луис, штат Миссури

Дефлокуляция неорганических твердых веществ, взвешенных в воде, применяется в различных технологических процессах. Нередко бывает необходимо разделить скопление частиц (кластеры) на отдельные частицы, т.е. преодолеть вызывающие агрегацию силы притяжения. Это приводит к изменению свойств суспензии, и часто значительному. Вязкость может упасть на порядок, крупные частицы будут оседать быстрее, облегчится разделение частиц по размерам, меньше потребуется воды для разбавления до необходимой вязкости, что приведет к экономии на последующей операции обезвоживания,и т.д. Ряд технологических процессов был бы экономически невыгодным или технически невозможным без применения дефлокулянтов. К ним относятся производство и нанесение покрытий, производство латексных красок, использование глинистых растворов для бурения нефтяных скважин, а также различные применения красок на основе окислов металлов. Например, нанесения каолиновых покрытий на бумагу (мелование) основано на использовании водных суспензий с очень высоким содержанием твердого вещества (до 60 – 70% вес.), что возможно лишь благодаря применению дефлокулянтов. Без них водно-глинистая смесь была бы труднообрабатываемым полутвердым веществом; лишь при содержании твердого вещества 30 – 40% смесь можно было бы обрабатывать и получать после сушки плотные покрытия. Краски без дефлокулянтов будут слишком густыми для получения необходимой плотности окраски, и для получения растворов нужной вязкости потребуется больше воды.

Дефлокулянты широко применяются во всех указанных выше случаях, т.е. они встречаются в самых разных промышленных процессах и, следовательно, попадают в различные системы сточных вод. Ниже дается описание основных технологических процессов, чтобы читатель мог иметь представление о последствиях влияния фосфорсодержащих дефлокулянтов на сбросовые воды.

Чтобы произошла дефлокуляция, необходимо преодолеть силы притяжения.

В агрегированном, или флокулированном, состоянии частицы слипаются друг с другом, а в дефлокулированном состоянии они разделены и существуют независимо. Силы притяжения, удерживающие



Агрегированные частицы *Дефлокулированные частицы*

однородные частицы, обычно складываются из дальнодействующих лондоновских и вандерваальсовых сил. Частицы растворителя (суспендирующей среды) притягиваются к поверхности флокул не сильнее, чем все другие частицы. Для преодоления агрегации существуют по крайней мере два способа:

1) Усилить притяжение между частицами и раствором с тем, чтобы оно превысило притяжение между частицами.

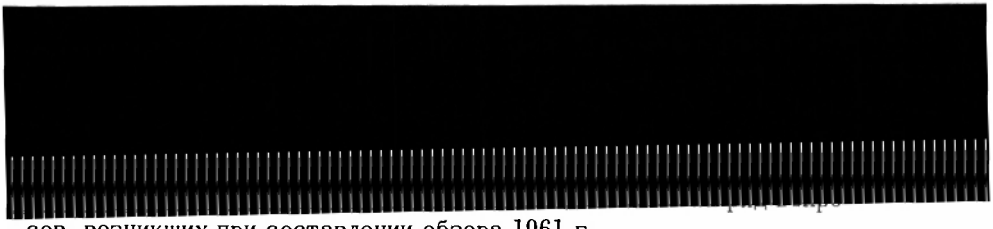
2) Ослабить притяжение между частицами, чтобы оно стало меньше притяжения между частицами и раствором.

Действующие здесь силы можно сравнить с силами, вызывающими образование второй фазы в двухфазной системе. Но в данном случае частицы значительно больше по размеру и силы их взаимодействия имеют дальнодействующий характер. В результате для предотвращения агрегации может быть недостаточно одного слоя растворителя. Притяжение между частицей и раствором должно быть достаточно сильным, чтобы охватить несколько слоев растворителя, обеспечить достаточное разделение и преодолеть притяжение между частицами.

Химически задача выполнима с помощью добавок. Эти добавки, прочно адсорбируясь на частицах, либо вызывают сильную ориентацию молекул раствора, либо образуют поверхностный заряд, достаточный для электростатического отталкивания соседних частиц того же заряда. Первая группа добавок включает защитные коллоиды - различные смолы с адсорбционными и в то же время гидрофильными свойствами. В результате их действия несколько слоев воды около частицы оказываются сильно ориентированными, а расстояния между частицами – достаточно большими, чтобы эффективно экранировать силы притяжения. Ко второй группе добавок относятся поли-

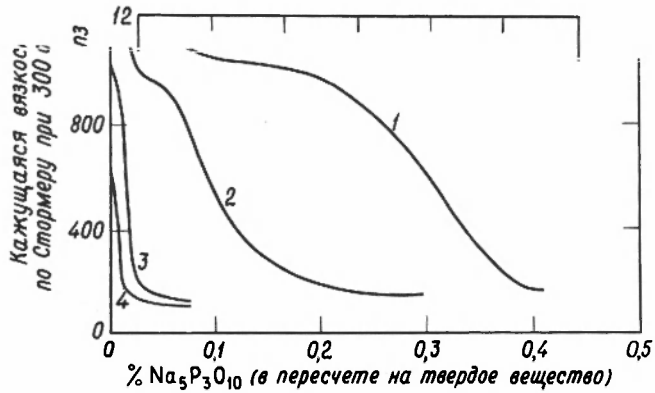
вопросу сегодня, в то время уже было известно. Поэтому за основными сведениями читатель отсылается к более ранним обзорам. В более поздней (1969 г.) работе [2] приведены результаты исследований для водно-каолинитовой системы и дан ответ на ряд вопросов, возникших при составлении обзора 1961 г.

На фиг. 1 показан эффект добавления полифосфата к глинистой суспензии. При добавлении 0,04% (в пересчете на твердое вещество) триполифосфата натрия вязкость этой системы уменьшается в 10 раз. Суспензия содержит 63% твердого вещества, что соответствует примерно 0,07%-ному содержанию фосфата в воде. Глину отмывали от многовалентных катионов, обычно мешающих действию полифосфатов и приводящих к их завышенному расходу. На фиг. 2 показано влияние ионов кальция на требуемый уровень концентрации фосфата; нередко приходится добавлять 0,1 – 0,2% (по твердому веществу) фосфата для получения полной дефлокуляции. На 1 т обрабатываемого твердого вещества уходит до 1 – 2 кг полифосфата натрия.



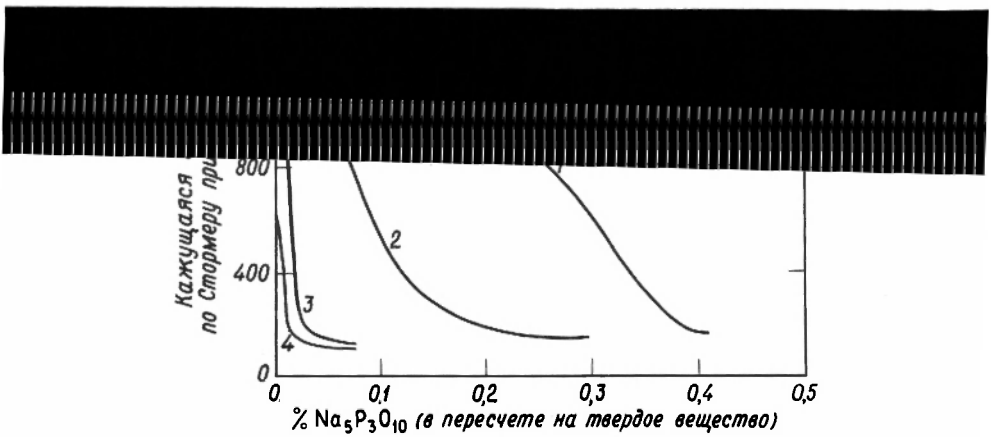
сов, возникших при составлении обзора 1961 г.

На фиг. 1 показан эффект добавления полифосфата к глинистой суспензии. При добавлении 0,04% (в пересчете на твердое вещество) триполифосфата натрия вязкость этой системы уменьшается в 10 раз. Суспензия содержит 63% твердого вещества, что соответствует примерно 0,07%-ному содержанию фосфата в воде. Глину отмывали от многовалентных катионов, обычно мешающих действию полифосфатов и приводящих к их завышенному расходу. На фиг. 2 показано влияние ионов кальция на требуемый уровень концентрации фосфата; нередко приходится добавлять 0,1 – 0,2% (по твердому веществу) фосфата для получения полной дефлокуляции. На 1 т обрабатываемого твердого вещества уходит до 1 – 2 кг полифосфата натрия.



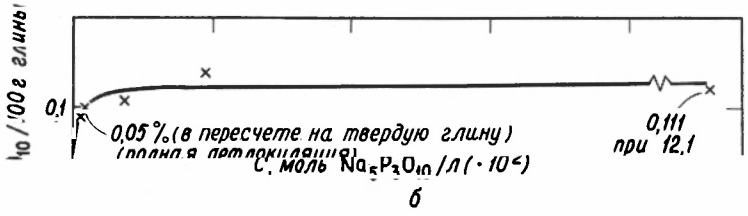
Ф и г. 2. Влияние ионов кальция на уменьшение вязкости 60%-ной водно-каолинитовой суспензии без подгонки pH. Вязкость измерена вискозиметром Стормера [2].

1 – 6,25 • 10^{-2} %, 2 – 3,75 • 10^{-2} %, 3 – 2,00 • 10^{-2} %, 4 – 1,00 • 10^{-2} %.



Ф и г. 2. Влияние ионов кальция на уменьшение вязкости 60%-ной водно-каолинитовой суспензии без подгонки pH. Вязкость измерена вискозиметром Стормера [2].

1 – 6,25 • 10^{-2} %, 2 – 3,75 • 10^{-2} %, 3 – 2,00 • 10^{-2} %, 4 – 1,00 • 10^{-2} %.

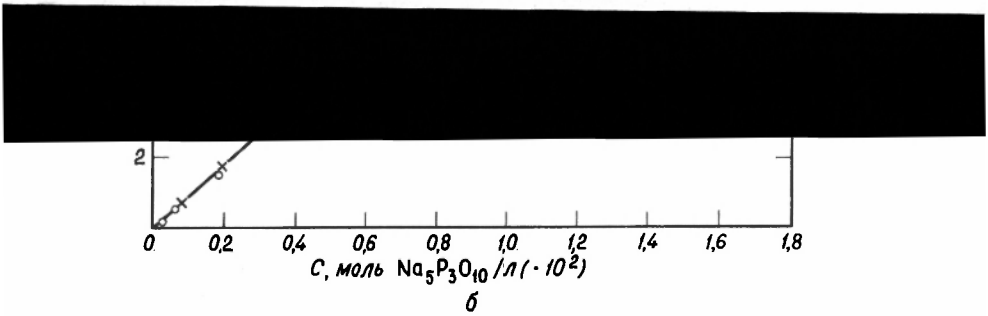


б

Ф и г. 3. Изотерма адсорбции трифосфата натрия в 33%-ной суспензии каолинита при pH 7,0.
а — линейный график; б — ленгмюровский график [2]; × — *полное содержание* P_2O_5 *в виде* $Na_5P_3O_{10}$; ○ — *конденсированный* P_2O_5 *в виде* $Na_5P_3O_{10}$.

Какова же дальнейшая судьба этого фосфата?

Предположим, суспензия обработана дефлокулянтом и центрифугирована. Где будет фосфат — в осадке или в жидкости? Рассмотрим изотермы адсорбции (фиг. 3). Мы видим, что а) полифосфат сильно адсорбируется; б) требуется всего примерно 0,02 ммоль/л раствора, чтобы полностью покрыть поверхность частиц глины; в) концентрация



б

Ф и г. 3. Изотерма адсорбции трифосфата натрия в 33%-ной суспензии каолинита при pH 7,0.
а — линейный график; б — ленгмюровский график [2]; × — *полное содержание* P_2O_5 *в виде* $Na_5P_3O_{10}$; ○ — *конденсированный* P_2O_5 *в виде* $Na_5P_3O_{10}$.

Какова же дальнейшая судьба этого фосфата?

Предположим, суспензия обработана дефлокулянтом и центрифугирована. Где будет фосфат — в осадке или в жидкости? Рассмотрим изотермы адсорбции (фиг. 3). Мы видим, что а) полифосфат сильно адсорбируется; б) требуется всего примерно 0,02 ммоль/л раствора, чтобы полностью покрыть поверхность частиц глины; в) концентрация

фосфата, при которой достигается полное покрытие, соответствует полной дефлокуляции. Количество триполифосфата в жидкости после центрифугирования составляет в данном примере 7 мг/л, что соответствует 4 мг P_2O_5 /л. Если водно-глинистая система загрязнена многовалентными катионами, количество требуемого фосфата-дефлофатных ионов для аналитических целей [3] оказалось, что только очень сильно адсорбирующиеся анионы могут вытеснить трифосфат. Из различных изученных ионов эффективным оказался только ион фтора, который, реагируя с поверхностью глины, образует новые соединения с алюминием и кремнием. Большинство одновалентных анионов, как и следовало ожидать, не вытесняет полианион с поверхности, если только не применять их в большом избытке. Здесь были получены в точности те же соотношения, что и при рассмотрении равновесия в ионном обмене. Полифосфаты удерживаются на поверхности глины более прочно, чем ортофосфат. Было показано, что димер (пирофосфат) связывается с ионом алюминия примерно в 20 раз быстрее, чем ортофосфат [3]. Константа связывания ортофосфата

[redacted]

растворе глине ион

показывает, что константа связывания составляет примерно 10^5 л/моль [2]. Это значит, что сорбированный P_2O_5 с трудом вымывается из глины чистой водой, и для его удаления необходимы многократные промывки. При извлечении сорбированных трифосфатных ионов для аналитических целей [3] оказалось, что только очень сильно адсорбирующиеся анионы могут вытеснить трифосфат. Из различных изученных ионов эффективным оказался только ион фтора, который, реагируя с поверхностью глины, образует новые соединения с алюминием и кремнием. Большинство одновалентных анионов, как и следовало ожидать, не вытесняет полианион с поверхности, если только не применять их в большом избытке. Здесь были получены в точности те же соотношения, что и при рассмотрении равновесия в ионном обмене. Полифосфаты удерживаются на поверхности глины более прочно, чем ортофосфат. Было показано, что димер (пирофосфат) связывается с ионом алюминия примерно в 20 раз быстрее, чем ортофосфат [3]. Константа связывания ортофосфата

имеет порядок 10^4, т.е. даже ортофосфат удерживается на поверхности глины достаточно прочно.

Что все это означает с точки зрения содержания P_2O_5 в сбросных водах? Значительная часть дефлокулянтов попадает в системы, где используемая вода полностью испаряется, а дефлокулянты остаются целиком в твердой фазе. Примером таких систем могут служить краски. В тех случаях, когда дефлокулированное твердое вещество механически отделяется от воды или раствора, как это имеет место при меловании бумаги, обработке глины и т.п., фосфат, покрывающий минеральную поверхность, адсорбируется прочно и остается на твердом веществе. Эта часть фосфата, конечно, не попадает в сбросные воды. Некоторое количество полифосфата все же должно быть в жидкой фазе, чтобы обеспечить полное покрытие поверхности твердой фазы, т.е. полную дефлокуляцию. Количество "свободного" полифосфата очень мало – порядка 0,02 ммоль/л, но общее количество полифосфата в растворе может быть значительным за счет образования комплексных ионов с многовалентными катионами. Например, при полной дефлокуляции системы, содержащей много растворимых солей кальция, в растворе может находиться значительное количество полифосфата, редко превышающее 0,2 – 0,4% твердого вещества.

Таким образом, количество P_2O_5, содержащегося в растворе, может быть вычислено заранее на основе термодинамических расчетов при наличии основных данных, характеризующих используемую воду и твердую фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lyons J.W.*, in Phosphorus and Its Compounds, II, *Van Wazer J.R.*, Ed., Interscience, New York, 1655 – 1729, 1961.
2. *Lyons J.W.*, J. Colloid Sci., **19**, 399, 1969.
3. *Wilbanks J.A.*, *Nason M.C.*, *Scott W.C.*, J. Agric. Food Chem., **9**, 174, 1961; unpublished data from Nelson G.D., Reseacrh Department, Inorganic Chemicals Division, Monsanto Company, St. Louis, Missouri.

14

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОСФОРА В ВОДЕ

Дж. Е. Харвуд, У.Х. Дж. Хаттинг

Государственный институт водных исследований
Южно-Африканского совета научных и промышленных исследований,
Претория, ЮАР

Фосфор широко распространен в окружающей среде, причем значение этого элемента обусловлено его ролью как питательного вещества. В водной среде наличие фосфора является необходимым условием для роста микробов. Обильное развитие водорослей (так называемое водорослевое цветение) в водах рек, ручьев, озер создает нежелательное вторичное загрязнение. Поэтому аналитическое определение фосфора в воде чрезвычайно важно для лимнологов и для тех, кто имеет дело с загрязнением воды. Обычно уровень содержания фосфора низок, поэтому повышенное его содержание является показателем загрязнения [44]. Эвтрофикация становится все более и более значительной во многих частях мира [68]. В море фосфор также играет роль питательной среды для микроорганизмов, присутствие которых влияет на продуктивность моря.

Существуют надежные методы анализа проб морской воды [98], и в этой главе они не обсуждаются. Здесь внимание будет уделено главным образом методам аналитического определения фосфора в обычной пресной воде и сточных водах, поскольку, хотя и существуют стандартные методы (см. [94]), мы не считаем их лучшими из существующих.

Химические формы фосфора, присутствующего в воде

Фосфор может присутствовать в водной среде в различных формах [24]. В морской воде растворенный фосфор может быть в виде фосфата или фосфорорганического соединения, в то время как в суспензии (во взвеси) он может присутствовать в виде нерастворимых или адсорбированных фосфатов либо в виде органически связанного фосфора [4]. Кроме того, в пробах как пресной, так и морской воды [93] могут присутствовать полифосфаты в связи с тем, что их используют при производстве моющих средств и при обработке воды [91]. Суммарное количество всех этих форм представляет общее

содержание фосфора в пробе воды и определяется химически [95], а не сложением отдельных химических форм.

Рассмотрение химических форм фосфора, в виде которых он может присутствовать в любой пробе, дает следующую общую классификацию:

1) ортофосфат;
2) конденсированный фосфор;
3) органический фосфор, т.е. метаболиты (продукт обмена веществ) водорослей [107];
4) общий фосфор (суммарное содержание форм 1,2 и 3).

В общем мы имеем дело главным образом со случаями 1 и 4, т.е. с фосфором, присутствующим в "растворимой", а не в "суспендированной" фракции.

Исследования по фосфорному циклу в озерах требуют анализа осадков в дополнение к анализам водной фазы. При анализе осадков используются свои собственные методы [104].

Фракционирование пробы

Обычно анализируемую пробу фильтрованием делят на растворенную и взвешенную фракции. Используется главным образом мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) [101, 98]. Разделение довольно условно; Риглер [80, 81] нашел, что концентрация "растворенных" фосфатов заметно зависит от размеров пор мембраны, используемой при фильтровании.

Условия проведения анализа

К растворенной и суспендированной (взвешенной) фракциям пробы применяются различные методы анализа. Наиболее часто выполняемые определения – определения ортофосфатов. После усовершенствования аналитического метода [37] эти определения легко выполнимы в массовых количествах. Главная проблема заключается в том, что в условиях анализа фосфор, находящийся в других формах, может превратиться в ортофосфат. Поэтому надо полагаться на методики, использующие возможно умеренные условия и наиболее короткое время проведения реакции. Следует избегать методик с нагреванием, чтобы свести до минимума возможность гидролитического превращения нефосфатных соединений фосфора в ортофосфаты.

Вторым представляющим интерес классом соединений фосфора в водных пробах являются так называемые конденсированные или

кислотно-гидролизуемые фосфаты [101]. Это разнородная группа соединений, примером которых являются натровые полифосфатные стекла.

Не существует химического метода для определения конденсированных фосфатов как таковых. Вместо этого используется их способность легко гидролизоваться в кислых условиях. При этом конденсированные фосфаты превращаются в ортофосфаты, которые затем определяются. Обычно достаточно кипячения в течение 30 мин в 1 н. кислоте [95]. Количество конденсированных фосфатов рассчитывается по разности концентраций ортофосфата до и после кислотного гидролиза. Поэтому этот метод не очень надежен при низких содержаниях. Более того, при кислотном гидролизе органический фосфор может превратиться в ортофосфат, хотя это может быть сведено до минимума правильным выбором силы реагентов, времени кипячения и т. п. [101].

Третьим представляющим интерес классом является класс органического фосфора. Обычная методика, примененная к этой группе соединений, вызывает своего рода минерализацию органического фосфора с превращением в ортофосфат с последующим его определением.

Полученный аналитический результат называют общим фосфором (total phosphorus), поскольку методика обеспечивает превращение конденсированного и органического фосфата в ортофосфат. Органический фосфор может быть рассчитан по разности между общим и конденсированным фосфором. Поскольку сомнительна селективность последнего анализа, то и количество органического фосфора (в противоположность общему количеству) может быть принято с определенной долей сомнения.

В общем анализы ортофосфата и общего фосфора являются наиболее надежными. Анализы конденсированного и органического фосфора не так надежны, поскольку часто сводятся к вычислению малой разности между двумя показаниями и, следовательно, имеют ограниченную ценность.

Следующее обсуждение касается главным образом определения ортофосфата и общего фосфора.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Концентрация фосфора в пробах воды при отсутствии сильного загрязнения часто находится на уровне следов (миллиграммы на литр). Это, естественно, не позволяет применять к таким пробам

менее чувствительные аналитические методы (например, гравиметрический). Поэтому чаще всего используются спектрофотометрические методы как методы, имеющие достаточную точность.

Там, где требуется проведение большого числа анализов, преимущество имеют простые методы, требующие минимального операторского искусства и не имеющие строгого ограничения во времени между введением реагентов и измерением интенсивности окраски.

Определение ортофосфата

Наиболее часто используемые методы основаны на реакции фосфата с ионами молибдата в кислой среде с образованием фосфорномолибденовой кислоты и с последующим ее определением [49]. Этот тип реакции не специфичен для фосфата, так как другие ионы (силикат, арсенат, германат) часто образуют гетерополикислоты с молибденом [63]. Ф. Снелл и С. Снелл [92] дают подробный обзор ранних работ. Ортофосфат является, однако, единственной формой фосфата, которая образует комплекс с молибдатом [95].

При относительно высоком содержании фосфора используют реакцию образования желтой молибдатованадатофосфорной кислоты в присутствии ванадия [71, 35, 1, 101]. Было показано, что определению мешает присутствие силикатов [64], хотя в случае водных проб это не существенно. Экстракция молибдатованадатофосфата помогает уменьшить влияние примесей неустойчивых фосфорных соединений [76].

Другим методом для сравнительно высоких концентраций мог бы быть метод с использованием хлоранилата лантана [40]. Однако в этом случае мешают сульфаты и фториды. Метод охватывает диапазон концентраций от 3 до 300 мг $P/л$ и, таким образом, недостаточно чувствителен для анализа воды.

В случае более низких концентраций фосфата (т.е. для сравнительно незагрязненных вод) увеличения чувствительности можно достичь путем восстановления фосфомолибдата до комплекса синего цвета, известного как гетерополисиний (heteropolyblue).

Хеслоп и Пирсон [48] внесли ограничения относительно применения методов, основанных на измерении восстановленных образцов. Образование додекамолибдатофосфорной (т.е. фосфорномолибденовой) кислоты очень чувствительно к кислотности [52], что требует тщательного ее контроля. Методы, использующие жидкостную экстракцию [77, 78] или восстановление [89], смещают равновесия протекающих реакций, благодаря чему точного контроля кислотности не требуется.

В ранних работах в стандартных методах восстановления в качестве восстановителей рекомендовали использовать аминонафтолсульфоновую кислоту и хлорид олова [94]. Ввиду необходимости строгого соблюдения интервалов времени перед снятием показаний и точного поддержания температуры эти методы мало пригодны для массового применения.

Особенную популярность приобрел хлорид олова [90, 43]. На серьезные недостатки этого восстановителя указали Бартон и Райли [13, 82]. Основными недостатками метода с использованием этого реагента являются следующие:

1. Светопоглощение растворов зависит от температуры.
2. Окраска относительно нестабильна, так что измерение необходимо делать в строго определенные интервалы времени.
3. Имеется значительная солевая ошибка.
4. Определению мешает арсенат, хотя его можно удалить химически [58].
5. Заметно мешает медь при ее концентрациях выше 50 мкг/л.
6. Метод непригоден при высоких концентрациях [69, 101].

Большинство этих трудностей удалось устранить, применив в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту. Первоначальный метод Мэрфи и Райли [72] обеспечил очень стабильную окраску и отсутствие помех от меди и арсената. Развитие окраски занимало много времени (12 ч) или требовало кипячения [27], что могло привести к гидролизу фосфорорганических соединений. Для этого восстановителя были указаны катализаторы [54, 55], значительно сокращающие период получения стабильной окраски, хотя в настоящее время выяснено, что предложенный в качестве катализатора висмут не является катализатором, а принимает участие в реакции [29]. Модификация метода с использованием сурьмы в качестве катализатора [74] обеспечила стабильную окраску, быстрое ее появление и малую солевую ошибку. Влияние примесей арсената можно уменьшить, изменяя концентрацию кислоты [82, 50], или используя тиосульфат и бисульфит, [102] или применяя экстракцию [84].

Методы Мэрфи и Райли ([72, 74]. – *Ред.*) были проведены путем сравнительных анализов морской воды. Первоначальный метод дал результаты [58], как более высокие, так и более низкие, чем метод с хлоридом олова; улучшенная методика, по свидетельству Джонса [57], хороша своей простотой и стабильностью окраски.

Метод Мэрфи и Райли [74] применялся также к сточным водам [51, 23] и пресной воде [30]. Было показано, что калибровочная

кривая нелинейна при высоких концентрациях фосфора. Эдвардс и др. [23] повысили как линейность, так и чувствительность метода. Харвуд и др. [37] еще более расширили диапазон линейности, сделав метод более пригодным для образцов с повышенным содержанием фосфора.

Стриклэнд и Парсонс [98] выразили мнение, что для анализов морской воды основным реагентом-восстановителем является сурьмяно-аскорбиновокислый. Наша практика показывает, что этот реагент, несомненно, представляет большое преимущество по сравнению с хлоридом олова и другими восстановителями. Воглер [103] также указал, что метод с применением аскорбиновой кислоты дает воспроизводимые результаты и позволяет устранить основные ошибки, которые возникают при использовании хлорида олова.

Недавняя сравнительная проверка методов по определению фосфатов в водных пробах [101] показала, что метод с хлоридом олова является лучшим из всех проверенных. Однако среди оцениваемых методов не было методов с сурьмяно-аскорбиновокислым восстановителем, хотя есть работы, в которых он использовался. Таким образом, это исследование не опровергло утверждения, согласно которому наилучшим считается метод с сурьмяно-аскорбиновокислым реагентом.

Существует сомнение относительно специфики реакции с использованием сурьмяно-аскорбиновокислого восстановителя. Джонс и Спенсер [58] полагают, что неорганические сложные фосфаты распадаются (диссоциируют). Три-, гекса- и метафосфаты гидролизуются, хотя некоторые другие полифосфаты стабильны [66]. Однако, как Эдвардс и др. [23], так и Харвуд и др. [37] показали, что по отношению к калгону (calgon) – полифосфатному стеклу – метод определения ортофосфатов имеет минимальную чувствительность.

Мэрфи и Райли [73] не наблюдали помех от целого ряда органических фосфорных соединений, в то время как сообщалось [37] о заметных помехах, вызванных фосфатами ряда сахаров. Однако Мэрфи и Райли [73] упомянули о том, что очень лабильные фосфорные соединения могут давать неточные результаты. Гидролиз лабильных органических фосфорных соединений наблюдается в биологических материалах. Существует два типа этих лабильных соединений, а именно неорганические фосфаты, при гидролизе которых расщепляются связи P–O–P, и органические – фосфатные эфиры альдегидов и кетонов в "енольной" форме. Последние гидролизуются с расщеплением связей C–O–P. Таким образом, аденозинтрифосфат, который имеет два лабильных атома фосфора, мешает при анализе фосфа-

тов [37]. Подобно ему, глюкоза-1-фосфат имеет лабильный атом фосфора, который связан с "енольным" кислородом. Глюкоза-6-фосфат не имеет такого неустойчивого атома фосфора.

Выражалось сомнение [80, 81] относительно специфики методов, использующих окраску молибденовой сини, которая развивается в присутствии восстановителей на основе хлорида олова. Помехи от неустойчивых (лабильных) фосфатных эфиров могут быть устранены экстракцией, предшествующей восстановлению [31]. Это также уменьшает солевой эффект при использовании хлорида олова. Могут мешать любые химические соединения, способные образовывать синие гетерополисоединения. Это – арсенаты, силикаты и германаты [63]. Помехи арсената могут контролироваться установлением кислотной силы [82], что также применимо и к силикатным помехам [45, 73], так как установлением нужной кислотности можно создать условия, где возможно образование фосфомолибдата, но не кремниймолибдата. Помехи от арсената и силиката также могут легко контролироваться с помощью селективной экстракции [106]. При определенных условиях изобутилацетат является исключительно избирательным растворителем для фосфора [75]. Помехи мышьяка(V) могут контролироваться методикой соосаждения [59], которая, однако, является длительной процедурой, или восстановлением до мышьяка(III) [22].

Среди прочих методик, применяемых для анализа следовых количеств вещества, нельзя непосредственно использовать, например, атомно-абсорбционную спектрофотометрию из-за недостаточной ее чувствительности при определении фосфора. Поэтому разрабатываются методики, использующие предварительное концентрирование фосфора с помощью селективной экстракции фосфомолибденовой кислоты [60, 79].

Были сообщения [100, 10] о расширении методик, где фосфор реагирует с молибдатом, который в свою очередь реагирует с оксином [11]. Молибден также может быть определен спектрофотометрически [20], с помощью атомной абсорбции [109, 60, 50] или титрованием [61].

Современная аналитическая техника позволяет определить концентрацию по измерениям скорости реакции вместо измерений интенсивности конечной (стабильной) окраски. Использование этого метода позволило обнаружить тот факт, что восстановление силиката протекает гораздо медленнее, чем фосфата [88]. Существует также разница в скоростях образования синего гетерополисоединения из фосфата и из фосфорорганических соединений [65]. Учет этих

факторов позволяет провести измерения прежде, чем начнутся побочные реакции [19], что также улучшает избирательность метода [53]. Прибор может давать прямой отсчет концентрации от 0,1 мгР/л. Определению, однако, мешает кремний (тогда как арсенат не является помехой), хотя восстановление кремниймолибдата происходит значительно медленнее, чем фосфомолибдата [18].

Возможно также использование радиохимических методов [33]. Однако в этом случае возникают те же помехи, что и при химическом определении, и указанные методы не дают никаких реальных преимуществ. Возможен, кроме того, активационный анализ [2].

Увеличенная сложность всех этих инструментальных методов весьма ограничивает их пригодность. Простота спектрофотометрического метода с использованием восстановителя на основе аскорбиновой кислоты и сурьмы заставляет предпочесть эти реагенты.

Определение конденсированного фосфата

Конденсированные фосфаты определяются косвенным путем после кислотного гидролиза, приводящего к образованию ортофосфата [94]. Гидролизу подвергаются только неорганические полифосфаты и такие фосфорные связи, как Р–О–Р, но не Р–О–С или Р–С [7].

Поскольку существует возможность гидролиза органически связанного фосфора, такое определение имеет довольно ограниченное применение. Воглер [105] показал, что этот анализ надежен только в отсутствие органического фосфата. Кроме того, результаты получаются по разности и поэтому не точны.

Определение общего фосфора

Органический фосфор превращается в ортофосфат окислением сухим или мокрым методом [94] и может быть затем рассчитан по разности между общим фосфором и фосфором из конденсированного фосфата и ортофосфата. Часто эта разность мала, поэтому результат ненадежен. Мы предпочитаем говорить об общем, но не об органическом фосфоре.

Другой способ определения органического фосфора заключается в использовании ультрафиолетового облучения [6, 5], которое разрушает органический фосфор, оставляя конденсированный фосфор без изменений [46]. Метод также ненадежен, поскольку используется вычисление по разности (в уровнях концентраций ортофосфата до и после облучения).

Мокрое окисление. Для мокрого окисления органического фосфора до ортофосфата было использовано множество смесей. Широкое применение получила хлорная кислота [34, 49]. Она была рекомендована для проб морской воды [97]. Применение серной кислоты с перекисью водорода [15] или с прокаливанием остатка [16] составляет два других метода. Используется также смесь серной и хлорной кислот [14].

Гарли [32] показал, что кипячение (с обратным холодильником) с концентрированной азотной кислотой и нагревание до появления паров с хлорной кислотой не дают полного окисления; в последнем случае неполное окисление происходит до тех пор, пока проба не доводится до сухого состояния [13]. Очевидно, необходимо тщательное проведение анализа, чтобы быть уверенным в полной минерализации при мокром окислении. Саннинг [86] сравнил кислотное выпаривание с персульфатным окислением и отдал предпочтение последнему.

Сухое окисление. Сухое окисление – это обычное озоление в муфеле. Возникают трудности, связанные с неполным извлечением фосфора из-за неполного распада фосфорорганических соединений, несмотря на полное озоление. При окислении углеродсодержащего вещества должен остаться только неорганический остаток. При слишком высоких температурах озоления фосфор может оказаться в формах, отличных от ортофосфата (например, пирофосфат), что приведет к неточностям при последующих реакциях с молибдатом.

Левин и др. [63] озоляли при 600°С, но их метод не получил широкого применения из-за возможного образования мета- и полифосфатов при этой температуре [82]. Повторное растворение остатка может оказаться трудным [62] даже при удовлетворительном озолении. Салиман [85] озолял при 700° С и получил низкие выходы из-за образования пирофосфатов, которые не дают синего гетерополисоединения.

Харвуд и др. [38] в недавнем сравнительном исследовании пяти методов окисления (три мокрых и два сухих) испытали некоторые более новые окислители. Среди них были персульфаты [68, 70, 28], эвтектическая смесь нитрат калия – нитрат натрия [12] и 50%-ная перекись водорода [99, 21, 3]. Для сравнения в исследование включили обычное мокрое озоление со смесью хлорной и серной кислот и сухое озоление с нитратом магния при 550° С [8]. Испытывались более новые методы, так как старые были исследованы ранее [83].

Методы были проверены как на жидких, так и на твердых пробах, главным образом биологического происхождения. Очень хорошим оказался метод с нитратом магния, но предварительное упаривание

досуха удлиняет анализ. Окисление с 50%-ной перекисью водорода происходило быстро; даже быстрее, чем с персульфатом. Дальнейшая практика заставила нас предпочесть сухое озоление с использованием нитрата магния. Поскольку анализ проводится в полумикрошкале, обработке в обычной печи может быть подвергнуто одновременно сразу несколько проб.

Для разбавленных растворов метод сухого окисления непригоден из-за небольшого объема тиглей. Для таких проб более подходит метод мокрого озоления с 50%-ной перекисью водорода [38]. В анализе с 50%-ной перекисью водорода для определения общего фосфора могут быть использованы калибровочные графики для ортофосфата [38]. Обычно требуется отдельный калибровочный график [62].

Другим способом окисления, который может быть применим к твердым пробам, является способ Шонигера (кислородный) [87]. Этот способ применим к определению фосфора, в частности, в моторных маслах и присадках [9] и в фосфорорганических соединениях [26]. Метод, по-видимому, не может быть легко применим к большому числу жидких проб.

ОБОБЩЕНИЕ

В приведенном выше обсуждении главное внимание было уделено спектрофотометрическим методам. Они имеют то преимущество, что изменение концентраций может быть легко учтено изменением толщины кюветы. Для получения приемлемой точности измерения поглощение должно лежать в пределах 0,3 – 1,0 [82]. Колориметр является обычным прибором практически в каждой аналитической лаборатории, хотя в продаже имеется много различной по сложности аппаратуры.

Более того, колориметрические методы легко автоматизируются для анализа все возрастающего числа проб. Простая автоматизация состоит в использовании устройства, дозирующего реагент на нужный объем, и колориметров с поточными ячейками. Дальнейшее усложнение может быть связано с использованием устройства для прямой регистрации концентраций и далее с полной автоматизацией, включая выдачу данных.

Важным моментом, который надо иметь в виду при отборе проб для анализа на фосфор, является необходимость сохранения фосфора в первоначальной форме. Любые изменения такого рода могут со временем полностью исказить результат тщательно проведенного анализа.

Если требуется анализ на полное содержание фосфора, то такие предосторожности не нужны [101]. Однако недопустимы потери фосфора на стенках сосуда.

Было показано, что фосфат лишь слабо сорбируется на поверхности стекла пирекс [39], в то время как полиэтилен и полихлорвинил сильно поглощают фосфат [72]. Обработка раствором иода в иодистом калии [47] делает полиэтиленовые сосуды пригодными для отбора проб.

Вообще подкисление образца способствует предупреждению адсорбции фосфата на стенках сосуда, тогда как фильтрация образца препятствует десорбции фосфата со взвешенных частиц [82]. Перед консервацией образца из него следует удалить водоросли, так как из них выделяется фосфор [25].

Была исследована устойчивость образцов к различным типам консервации и показано, что использование хлористой ртути, как правило, приемлемо [41, 42, 101]. Если есть возможность, то образцы лучше охлаждать или (желательно) замораживать [56, 46]. Замораживать необходимо, если между временем взятия пробы и анализом ожидается интервал более чем несколько часов [97]. В образцах может происходить гидролиз полифосфатов [101].

Естественно, чем ниже концентрация анализируемого элемента, тем больше предосторожностей требуется для того, чтобы исключить загрязнение образца фосфором из посторонних источников. При анализе на уровне следов используемую стеклянную посуду необходимо хранить отдельно, причем нельзя применять фосфорсодержащие моющие вещества [101]. Необходимо использовать реактивы высокой чистоты и проверять их чистоту холостыми опытами. Используемые в анализах для фильтрования мембраны должны быть перед употреблением тщательно промыты. Анализ каждого образца следует повторять дважды и трижды при наиболее точных исследованиях, учитывая различия оптических ячеек. Степень предосторожности должна определяться в каждом конкретном случае исполнителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы попытались дать представление о методах и трудностях анализа различных форм фосфата в образцах воды. Метод с образованием молибдатованадатофосфорной кислоты является одним из простых способов определения высоких концентраций фосфата. При более низких концентрациях необходимо восстановление до синего гетерополисоединения, предпочтительно с помощью сурьмяно-аскорбиновокислого восстановителя.

Для минерализации всего фосфора метод сухого озоления образца легко может быть использован для большого числа проб. При анализе образцов большого объема хорошие результаты обычно получаются при использовании либо 50 %-ной перекиси водорода, либо персульфата.

Указанные методы достаточно быстры и просты, хотя результаты определения ортофосфата в некоторых образцах, содержащих лабильные фосфорорганические соединения, неточны. Обычно эти методы дают удовлетворительные результаты без применения утомительных процедур (например, селективной экстракции) или дорогостоящего оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abbot D.C., Emsden G.E., Harris J.R.*, Anal., London, **88**, 814, 1963.
2. *Allen H.E., Hahn R.B.*, Environ. Sci. Technol., **3**, 844, 1969.
3. Analytical Methods Committee, Anal., London, **92**, 403, 1967.
4. *Armstrong F.A.J.*, in Chemical Oceanography, **1**, *Riley J.P., Skirrow G.*, Eds., Academic Press, New York, Chapter 8, 1965.
5. *Armstrong F.A.J., Tibbits S.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **48**, 143, 1968.
6. *Armstrong F.A.J., Williams P.M., Strickland J.D.H.*, Nature, **211**, 481, 1966.
7. Association *of* the American Soap and Glycerine Producers, Inc., J. Am. Water Works Assoc., **50**, 1963, 1958.
8. Association of the Official Agricultural Chemists, Official Methods of Analysis, 7th ed., 196, 1950.
9. *Barney J.E., Bergman J.G., Tuskan W.G.*, Anal. Chem., **31**, 1394, 1959.
10. *Belcher R.*, Talanta, **15**, 357, 1968.
11. *Belcher R., Uden P.C.*, Anal. Chim. Acta, **42**, 180, 1968.
12. *Bowen H.J.M.*, Anal. Chem., **40**, 969, 1968.
13. *Burton J.D., Riley J.P.*, Mikrochim. Acta, 1350, 1956.
14. *Christopher A.J., Fennel T.R.F.W.*, Microchem. J., **12**, 593, 1967.
15. *Cooper L.H.N.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **19**, 755, 1934.
16. *Cooper L.H.N.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **21**, 673, 1937.
17. *Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, Anal. Chem., **40**, 1922, 1968.
18. *Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, Anal. Chem., **39**, 1090, 1967.
19. *Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, Anal. Chem., **40**, 1901, 1968.
20. *Djurkin V., Kirkbright G.F., West T.S.*, Anal., London, **91**, 89, 1966.
21. *Down J.L., Gorsuch T.T.*, Anal., London, **92**, 398, 1967.
22. *Duval L.*, Chim. Anal., **49**, 307, 1967.
23. *Edwards G.P., Molof A.H., Schoeman R.S.*, J. Am. Water Works Assoc., **57**, 917, 1965.
24. *Eliassen R., Tchobanoglous G.*, Water Pollut. Control Fed., **40**, May, R171, 1968.
25. *Fitzgerald G.P., Faust S.L.*, Limnol. Oceanogr., **12**, 332, 1967.
26. *Fleischer K.D., Southworth B.C., Hodecker J.H., Tuckerman M.M.*, Anal. Chem., **30**, 152, 1958.

27. *Fogg D.N., Wilkinson N.T.*, Anal., London, **83**, 406, 1958.
28. *Gales M.E., Julian E.C., Kroner R.C.*, J. Am. Water Works Assoc., **58**, 1363, 1966.
29. *Goldman H.D., Hargis L.G.*, Anal. Chem., **41**, 490, 1969.
30. *Golterman H.L.*, IBP Handbook No. 8, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1969.
31. *Golterman H.L., Wurtz I.M.*, Anal. Chem. Acta, **25**, 295, 1961.
32. *Gourley D.R.H.*, Nature, **169**, 192, 1952.
33. *Hahn R.B., Schmitt T.M.*, Anal. Chem., **41**, 359, 1969.
34. *Hansen A.L., Robinson R.J.*, J. Mar. Res., **12**, 31, 1953.
35. *Hanson W.C.*, J. Sci. Food Agric., **1**, 172, 1950.
36. *Harvey H.W.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **27**, 337, 1948.
37. *Harwood J.E., van Steenderen R.A., Kühn A.L.*, Water Res., **3**, 417, 1969a.
38. *Harwood J.E., van Steenderen R.A., Kühn A.L.*, Water Res., **3**, 425, 1969b.
39. *Hassentuefel W., Jagitsch R., Koczy F.F.*, Limnol. Oceanogr., **8**, 152, 1963.
40. *Hayashi J., Danzuka T., Ueno K.*, Talanta, **4**, 244, 1960.
41. *Hellwig D.H.R.*, Int. J. Air Water Pollut., **8**, 215, 1963.
42. *Hellwig D.H.R.*, Water Res., **1**, 79, 1966.
43. *Henriksen A.*, Anal., London, **88**, 898, 1963.
44. *Henriksen A.*, Anal., London, **90**, 29, 1965.
45. *Henriksen A.*, Anal., London, **91**, 290, 1966.
46. *Henriksen A.*, Anal., London, **95**, 601, 1970.
47. *Heron J.*, Limnol. Oceanogr., **7**, 316, 1962.
48. *Heslop R.B., Pearson E.F.*, Anal. Chim. Acta, **39**, 209, 1067.
49. *Hirata A.A., Appleman D.*, Anal. Chem., **31**, 2097, 1959.
50. *Hurford T.R., Boltz D.F.*, Anal. Chem., **40**, 379, 1968.
51. *Jankovic S.G., Mitchell D.T., Buzzell J.C.*, Water Sewage Works, **114**, 471, 1967.
52. *Javier A.C., Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, Anal. Chem., **40**, 1922, 1968.
53. *Javier A.C., Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, Anal. Chem., **41**, 239, 1969.
54. *Jean M.*, Anal. Chim. Acta, **14**, 172, 1956.
55. *Jean M.*, Anal. Chim. Acta, **31**, 24, 1964.
56. *Jenkins D.*, in "Trace Inorganics in Water", Advances in Chemistry Series, No. 73, American Chemical Society, Washington, D.C., 1968.
57. *Jones P.G.W.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **46**, 19, 1966.
58. *Jones P.G.W., Spencer C.P.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **43**, 251, 1963.
59. *Kar K.R., Singh G.*, Mikrochim. Acta, 560, 1968.
60. *Kirkbright G.F., Smith A.M., West T.S.*, Anal., London, **92**, 411, 1967.
61. *Kirkbright G.F., Smith A.M., West T.S.*, Anal., London, **93**, 224, 1968.
62. *Lee G.F., Clesceri N.L., Fitzgerald G.P.*, Int. J. Water Pollut., **9**, 715, 1965.
63. *Levine H., Rowe J.J., Grimaldi F.S.*, Anal. Chem., **27**, 258, 1955.
64. *Lew R.B., Jakob J.*, Talanta, **10**, 322, 1963.
65. *Lorentz K.*, Z. Anal. Chem., **237**, 32, 1968.
66. *Lucci G.C.*, Ann. Chim., **56**, 1343, 1966.
67. *Mackenthun K.M.*, J. Am. Water Works Assoc., **60**, 1047, 1968.
68. *May R.*, Anal. Chem., **31**, 308, 1959.
69. *McAloren J.T., Reynolds G.F.*, Talanta, **10**, 145, 1963.
70. *Menzel D.W., Corwin N.*, Limnol. Oceanogr., **10**, 280, 1965.

71. *Michelsen O.B.*, Anal. Chem., **29**, 60, 1957.
72. *Murphy J., Riley J.P.*, Anal. Chim. Acta, **14**, 318, 1956.
73. *Murphy J., Riley J.P.*, J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **37**, 9, 1958.
74. *Murphy J., Riley J.P.*, Anal. Chim. Acta, **27**, 31, 1962.
75. *Pakalns P.*, Anal. Chim. Acta, **40**, 1, 1968.
76. *Parvin R., Smith R.A.*, Anal. Biochem., **27**, 65, 1969.
77. *Paul J.*, Mikrochim. Acta, 830, 1965.
78. *Paul J.*, Anal. Chim. Acta, 35, 200, 1966.
79. *Ramakrishna T.V., Robinson J.W., West P.W.*, Anal. Chim. Acta, **45**, 43, 1969.
80. *Rigler F.H.*, Verh. Int. Verein, Limnol., **16**, 465, 1966.
81. *Rigler F.H.*, Limnol. Oceanogr., **13**, 7, 1968.
82. *Riley J.P.*, in Chemical Oceanography, **2**, *Riley J.P., Skirrow G.*, Eds., Academic Press, New York, Chapter 21, 1965.
83. *Robertson R.S.*, J. Am. Water Works Assoc., **52**, 483, 1960.
84. *Ross H.H., Hahn R.B.*, Talanta, **7**, 276, 1961.
85. *Saliman P.M.*, Anal. Chem., **36**, 112, 1964.
86. *Sanning D.E.*, Water Sewage Works, **114**, 131, 1967.
87. *Schoniger W.*, Mikrochim. Acta, 123, 1955.
88. *Shen C.Y., Dyroff D.R.*, Anal. Chem., **34**, 1367, 1962.
89. *Sims R.P.A.*, Anal., London, **86**, 584, 1961.
90. *Sletten O., Bach C.M.*, J. Am. Water Works Assoc., **53**, 1031, 1961.
91. *Smith C.V., Medlar S.J.*, J. Am. Water Works Assoc., **60**, 921, 1968.
92. *Snell F.D., Snell C.T.*, Colorimetric Methods of Analysis, 3rd ed., II, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1949.
93. *Solorzano L., Strickland J.D.H.*, Limnol. Oceanogr., **13**, 515, 1968.
94. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 12th ed., American Public Health Association, New York, 1965.
95. Standart Methods of Chemical Analysis, 6th ed., **1**, *Furman N.H.*, Ed., Van Nostrand, Princeton, N.J., Chapter 35, 1966.
96. *Stephens K.*, Limnol. Oceanogr., **8**, 361, 1963.
97. *Strickland J.D.H., Parsons T.R.*, A Manual of Sea-Water Analysis, Fisheries Research Boards of Canada, Bulletin No. 125, Ottawa, 1960.
98. *Strickland J.D.H., Parsons T.R.*, A Manual of Sea-Water Analysis, Fisheries Research Boards of Canada, Bulletin No. 125 (2 nd. ed., revised), Ottawa, 1965.
99. *Taubinger R.P., Wilson J.R.*, Anal., London, **90**, 429, 1965.
100. *Umland D.F., Wünsch G.*, Z. Anal. Chem., **213**, 186, 1965.
101. United States Public Health Service, Water Nutrient No. 2, Study Number 36, Conducted by the Analytical Reference Service, Environmental Health Service, Cincinnati, Ohio, 1970.
102. *Van Schouwenburg J.C., Waunga I.*, Anal. Chim. Acta, **37**, 271, 1967.
103. *Vogler P.*, Fortschr. Wasserchem. Ihre Grenzgeb., **2**, 109, 1965a.
104. *Vogler P.*, Int. Rev. Ges. Hydrobiol., **50**, 33, 1965b.
105. *Vogler P.*, Fortschr. Wasserchem. Ihre Grenzgeb., **4**, 211, 1966.
106. *Wadelin C., Mellon M.G.*, Anal. Chem., **25**, 1668, 1953.
107. *Watt W.D., Hayes F.R.*, Limnol. Oceanogr., **8**, 276, 1963.
108. *Wentz D.A., Lee G.F.*, Environ. Sci. Technol., **3**, 750, 1969.
109. *Zaugg W.S., Knox R.J.*, Anal. Chem., **38**, 1759, 1966.

15

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСОКИСЛОТ ФОСФОРА

Сигеру Охаши

Университет Киусу, Фукуока, Япония

Наиболее важной формой фосфора в природных водах является ортофосфат. Однако в поверхностных водах обнаружено также некоторое количество конденсированных фосфатов [1]. Эти конденсированные фосфаты в основном представляют собой продукты промышленного синтеза – моющие средства, умягчители воды и т.д. – и попадают в водоемы вместе со сточными водами. Вырабатываются они также и живыми организмами.

В этой главе кратко рассматривается хроматографический анализ ортофосфата и конденсированных фосфатов, а также анионов оксокислот фосфора с числами окисления ниже 5. Более детальное описание перечисленных вопросов можно найти в книге "Аналитическая химия соединений фосфора" под редакцией М. Холмена [2].

При анализе анионов оксокислот фосфора методами бумажной или тонкослойной хроматографии или бумажного электрофореза на стартовую линию помещается 2 – 10 мкл раствора образца, содержащего 1 – 5 мгР/мл каждого вида анионов. Если анализ проводится методом ионообменной или гелевой хроматографии, в верхнюю часть колонки вводится 1 – 2 мл раствора, содержащего 0,1 – 1 мг Р/мл каждого аниона. Указанные концентрации и объемы растворов приведены в предположении, что окончательное определение фосфора проводится колориметрически при появлении синего цвета восстановленной фосфомолибденовой кислоты. Если на последней стадии применяется активационный анализ, то при хроматографировании можно использовать и более разбавленные растворы.

Если концентрация пробы слишком низка для хроматографического анализа, то содержание анионов оксокислот фосфора в растворе образца должно быть повышено до требуемого уровня. При невысоких концентрациях других анионов анионы оксокислот фосфора отделяют на анионообменниках. Небольшое количество ортофосфата сосаждают с гидроокисью железа. Значительное количество хлорида

Таблица 1

Оксокислоты фосфора и их сокращенные обозначения

Химическая формула	Сокращенное обозначение	Название соли или аниона
H_3PO_4	P_1	Ортофосфат
Конденсированные фосфорные кислоты (линейная структура)		
$H_4P_2O_7$	P_2	Дифосфат (пирофосфат)
$H_5P_3O_{10}$	P_3	Трифосфат
.	.	.
.	.	.
.	.	.
$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$	P_n	Полифосфат
Конденсированные фосфорные кислоты (циклическая структура)		
$(HPO_3)_3$	P_{3m}	Триметафосфат
$(HPO_3)_4$	P_{4m}	Тетраметафосфат
.	.	.
.	.	.
.	.	.
$(HPO_3)_n$	P_{nm}	Метафосфат
Низшие оксокислоты фосфора		
$HP^{I}H_2O_2$	^{1}P	Гипофосфит
$H_2P^{III}HO_3$	^{3}P	Фосфит
$H_3P^{II}P^{IV}HO_5$	$^{2}P-^{4}P$	
$H_4P_2^{IV}O_6$	$^{4}P-^{4}P$	Гипофосфат
$H_2P_2^{III}H_2O_5$	$^{3}P-O-^{3}P$	
$H_3P^{III}P^{V}HO_6$	$^{3}P-O-^{5}P$	
$H_5P^{III}P_2^{IV}O_8$	$^{4}P-^{3}P-^{4}P$	
$H_4P^{III}P_2^{IV}HO_8$	$^{3}P-O-^{4}P-^{4}P$	
$H_5P_2^{IV}P^{V}O_9$	$^{5}P-O-^{4}P-^{4}P$	
$H_6P_4^{IV}O_{11}$	$^{4}P-^{4}P-O-^{4}P-^{4}P$	
$(H_2P_2^{IV}O_5)_2$	$(-^{4}P-^{4}P-O-)_2$	
$(HP^{III}O_2)_6$	$(-^{3}P-)_6$	

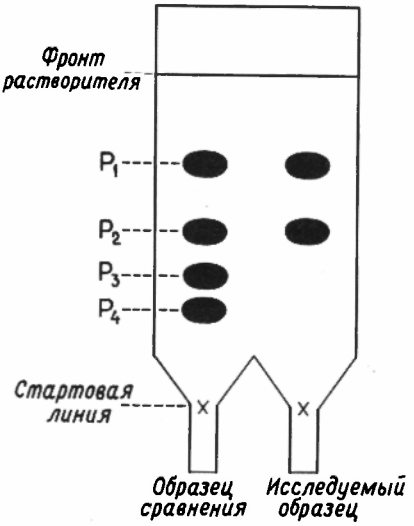
щелочного металла можно отделить от небольшого количества полимерных анионов фосфора диализом [3]. С той же целью можно провести хроматографическое разделение на молекулярных ситах типа сефадекс.

Конденсированные фосфаты и другие полимерные анионы фосфора, как правило, гидролизуются в водном растворе до мономеров. Гидролиз протекает очень быстро в сильнокислом растворе при высокой температуре, кроме того, его катализируют ионы многовалентных металлов. В связи с этим необходимо следить за гидролитическим распадом в течение всего процесса анализа полимерных анионов фосфора.

В табл. 1 перечислены используемые нами сокращенные обозначения оксокислот фосфора.

БУМАЖНАЯ И ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Бумажная и тонкослойная хроматография являются наиболее простыми методами обнаружения анионов оксокислот фосфора.



Ф и г. 1. Схематическое изображение бумажных хроматограмм образца сравнения и исследуемого образцов.

Опубликовано большое число статей по применению бумажной хроматографии для анализа анионов оксокислот фосфора. В бумажной хроматографии обычно рекомендуется анализировать неизвестный образец и подходящий эталонный образец на одном и том же листке (фиг. 1).

Типичные результаты определения величин R_f некоторых анионов оксокислот фосфора представлены в табл. 2 и 3 [4, 5]. Данные табл. 2 показывают, что для идентификации тримета- и тетраметафосфата в присутствии олигомерных линейных фосфатов предпочтительнее применять основной, а не кислотный раствор, поскольку

Таблица 2

Значения R_f для некоторых конденсированных фосфатов, полученные методом восходящей бумажной хроматографии[а] [4]

Анион оксокислоты	Растворитель	
	кислотный[б]	основной[в]
Линейные фосфаты		
P_1	0,73	0,33
P_2	0,53	0,24
P_3	0,39	0,24
P_4	0,29	(0, 20)
P_5	0,22	–
P_6	0,16	–
P_7	0,11	–
P_8	0,08	–
Циклические фосфаты		
P_{3m}	0,32	0,53
P_{4m}	0,18	0,40

[а]Бумага: шляйхер-шюлл № 2040а, температура 16 °С.
[б]Кислотный растворитель (мл): изопропанол (70), вода (10), 20%-ная трихлоруксусная кислота (20), 25%-ный водный аммиак (0,3).
[в]Основной растворитель (мл): изопропанол (40), изобутанол (20), вода (39), 25%-ный водный аммиак (1).

при проявлении основным раствором оба циклических фосфата движутся быстрее, чем любой линейный фосфат.

После проявления анионов оксокислот фосфора проводят их обнаружение: опрыскивают хроматограмму кислым раствором молибдата аммония и полученные синие пятна детектируют в УФ-свете. Количественный анализ конденсированных фосфатов методом бумажной

хромотографии обычно включает следующие стадии [6 – 8]: а) пятна или полосы фосфата вырезают, б) фосфат переносят в водный раствор, экстрагируя водным аммиаком или сжигая хроматографическое пятно и растворяя золу, и в) после полного гидролиза конденсированного фосфата до ортофосфата последний определяется колориметрически.

Другой способ определения конденсированного фосфата, выделенного с помощью бумажной хроматографии, основан на полном

Таблица 3

Величины R_f для анионов некоторых низших оксокислот фосфора, полученные методом восходящей бумажной хроматографии[а] [5]

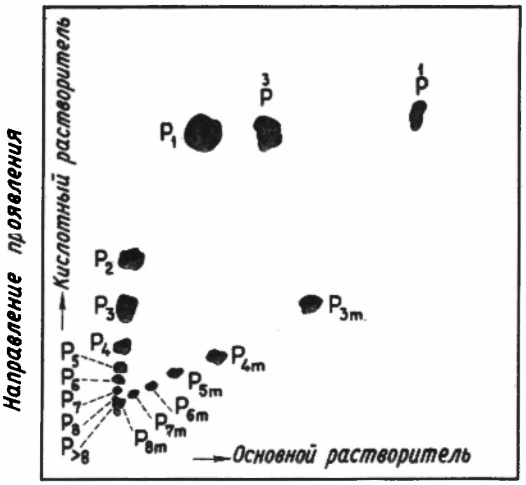
Кислотный растворитель[б]		Основной растворитель[в]	
Анион	R_f	Анион	R_f
^{3}P	0,79	^{1}P	0,58
P_1^1	0,77	$^{3}P-O-^{3}P$	0,50
^{1}P	0,66	^{3}P	0,34
$^{4}P-^{4}P$	0,39	$^{3}P-O-^{5}P$	0,32
$^{2}P-^{4}P$	0,36	$(-^{4}P-^{4}P-O-)_2$	0,29
$^{5}P-O-^{4}P-^{4}P$	0,27	P_1^1	0,28
$^{4}P-^{3}P-^{4}P$	0,18	$^{2}P-^{4}P$	0,28
$^{4}P-^{4}P-O-^{4}P-^{4}P$	0,13	$^{3}P-O-^{4}P-^{4}P$	0,26
$(-^{4}P-^{4}P-O)_2$	0,04	$^{4}P-^{4}P$	0,16
$(-^{3}P-)_6$	0,00	$^{5}P-O-^{4}P-^{4}P$	0,13
		$^{4}P-^{3}P-^{4}P$	0,11
		$^{4}P-^{4}P-O-^{4}P-^{4}P$	0,10
		$(-^{3}P-)_6$	0,00

[а] Бумага: тойороши №51А, температура 5 – 7°С.

[б] Кислотный растворитель (мл): ацетон (325), 28%-ный водный аммиак (1,75), вода (150), трихлоруксусная кислота (25 г).

[в] Основной растворитель (мл): этанол (190), изобутанол (150), 28%-ный водный аммиак (2,7), вода (225,3).

гидролизе конденсированного фосфата до ортофосфата на бумажной полоске с последующим денситометрическим измерением синей окраски восстановленной фосфомолибденовой кислоты [9, 10]. Анионы оксокислот фосфора, разделенные хроматографией на бумаге, можно также обнаружить или определить с помощью активационного анализа, основанного на (n, γ)-реакции фосфора ^{31}P.



Фиг. 2. Двумерная тонкослойная хроматография сложной смеси гипофосфата, фосфита и двух серий линейных и циклических фосфатов [12].

Адсорбент: целлюлоза MN 300; кислотный растворитель (об. %): этанол (10), пропанол (50), вода (40), трихлоруксусная кислота (1 г/100 мл); основной растворитель (об. %): этанол (60), вода (35), концентрированный водный аммиак (5), трихлоруксусная кислота (1,5 г/100 мл).

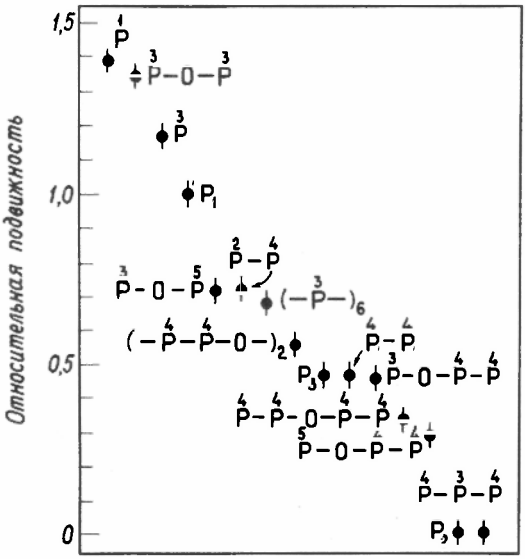
В последнее время в связи с успехами, достигнутыми при разделении конденсированных фосфатов методом бумажной хроматографии, все шире применяется и тонкослойная хроматография. В качестве сорбционных материалов применяются целлюлоза и силикагели.

Тонкослойная хроматография, как правило, дает лучшее разрешение за меньшее время, чем бумажная хроматография. Например, смесь орто-, ди-, три-, тримета- и тетраметафосфатов можно при соответствующих условиях разделить на отдельные компоненты всего за 12 мин [11]. Линейные и циклические фосфаты со степенью полимеризации больше 4 с трудом разделяются при использовании обычной одномерной бумажной или тонкослойной хроматографии. В связи

с этим значительно лучшие результаты дает двумерная хроматография. На фиг. 2 показано разделение сложной смеси гипофосфита, фосфита и двух серий линейных и циклических фосфатов [12].

БУМАЖНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Для анализа анионов оксокислот фосфора применяется также бумажный электрофорез, где зонная подвижность данного мигрирующего иона выражается как функция заряда и молекулярного веса иона [13]. Поскольку заряд исследуемого аниона оксокислоты зависит

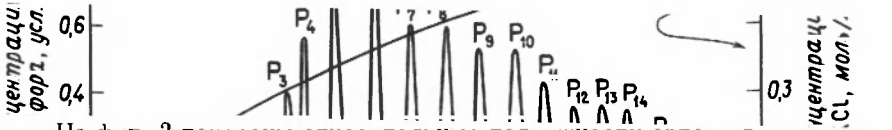


Ф и г. 3. Относительная подвижность анионов оксокислот фосфора при бумажном электрофорезе [16].

Бумага: тойороши №51А, 2×60 см; раствор фонового электролита: 0,03 М ацетат цинка — 0,04 М молочная кислота; pH 4,2; напряжение: 28 В/см; температура: 10° С.

от pH раствора фонового электролита, в котором происходит разделение, зонная подвижность иона также зависит от pH [14]. Если фоновый электролит реагирует с анионами фосфора и образует при этом комплексы, то такие реакции следует учитывать.

Некоторые исследователи рекомендуют применять в качестве фонового электролита для разделения анионов оксокислот фосфора смесь растворов ацетата цинка и молочной кислоты [15].

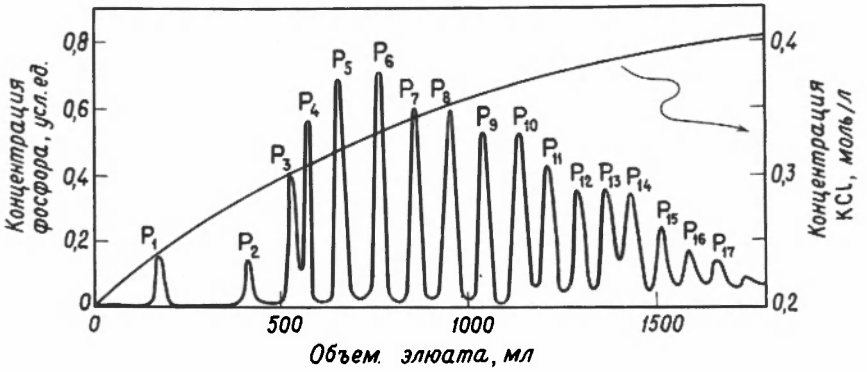


На фиг. 3 показаны относительные подвижности орто-, ди-, трифосфата и некоторых других анионов с меньшими числами окисления для этого фонового электролита [16]. Дифосфат и анион $\overset{4}{P}-\overset{3}{P}-\overset{4}{P}$ остаются на стартовой линии, так как образуют нерастворимые соли с цинком. Характерной особенностью рассматриваемого метода является быстрота анализа. Данные, приведенные на фиг. 3, получены после 2-часовой миграции ионов образца.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Для разделения анионов оксокислот фосфора обычно применяют смолы типа дауэкс-1 и амберлит IRA-400 – сильно основные анионообменники на основе сшитого полистирола. Элюентом обычно служат растворы хлористого калия или натрия.

Наиболее важный параметр ионообменного хроматографического разделения – коэффициент распределения данного иона между



Ф и г. 4. Кривые вымывания линейных фосфатов, полученные методом ионообменной хроматографии [18].

Образец: смесь фосфатов P_1, P_2 и стекловидного полифосфата натрия со средней степенью полимеризации 10; общее количество введенных фосфатов: 18 мг P, смола: дауэкс 1-X4 (100 – 200 меш), Cl^--форма; размер слоя: 1,2×69 см; элюент: раствор KCl, буферированный боратом при pH 8,0; начальная концентрация KCl в сосуде со смесью: 0,2 моль/л; концентрация KCl в резервуаре: 0,45 моль/л; объем раствора KCl в сосуде со смесью: 1000 мл; скорость потока: 0,3 мл/мин; температура комнатная.

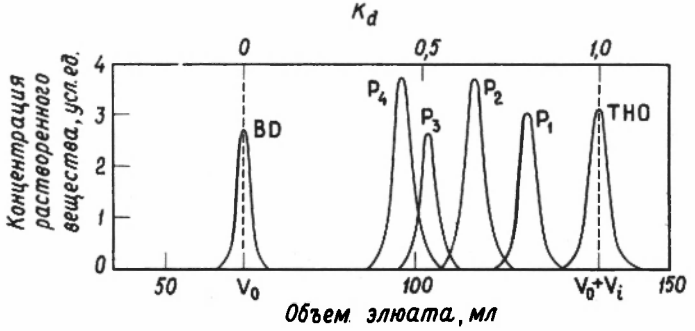
смолой и жидкой фазой (раствором). Для данных смолы и элюента коэффициент распределения аниона определяется значением pH и концентрацией раствора элюента.

Ортофосфат и некоторые конденсированные фосфаты с относительно низкими степенями полимеризации (типа ди- и трифосфата) можно разделить на колонке с ионообменной смолой методом градиентного элюирования, когда концентрация элюента постепенно увеличивается [17]. Однако для разделения сложных смесей конденсированных фосфатов обычно более удобна методика постепенного элюирования. Фиг. 4 иллюстрирует разделение ряда линейных фосфатов от орто- до гептадекафосфата при экспоненциальном увеличении концентрации элюента – хлористого калия [18]. Ионообменная хроматография обеспечивает лучшее по сравнению со всеми остальными хроматографическими методами разделение ряда линейных фосфатов.

Недавно было показано, что декстрановый гель QAE-сефадекс А-25 можно успешно применять для разделения ряда циклических фосфатов от тримета- до октаметафосфата [19].

ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

Хотя основным фактором разделяющего действия в гель-хроматографии является молекулярно-ситовой эффект, в некоторых случаях побочными явлениями могут быть исключение ионов и адсорбция.



Ф и г. 5. Кривые вымывания линейных фосфатов, полученные методом гель-хроматографии [20].

Образец: по 1 мл раствора каждого фосфата ($2 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль Р/л); гель: сефадекс G-25 (20 – 80 мкм); размер слоя: 1,5×90 см; элюент: 0,1 М KCl; скорость элюирования: 25 – 35 мл/ч; температура: 20°С; стандарт с $K_d = 0$: голубой декстран 2000 (BD); стандарт с $K_d = 1$; тритированная вода.

Исследование поведения ряда ионов оксокислот в условиях гель-хроматографии показывает, что при определенных условиях процесс вымывания определяется только ситовым эффектом [20]. В каче-

стве примера на фиг. 5 приведены кривые вымывания орто-, ди-, три- и тетрафосфата на колонке с сефадексом G-25 (сшитый декстрановый гель) [20].

Методом гель-хроматографии удалось разделить ряд анионов оксокислот в соответствии с их эффективными размерами на три группы (табл. 4) [20]. Коэффициент распределения K_d, приведенный на фиг. 5 и табл. 4, определен как $K_d = (V_e - V_0)/V_i$, где V_e – объем элюирования, V_0 – объем пространства между частицами геля, V_i – внутренний объем частиц геля.

Таблица 4

Три группы анионов фосфора с различными, по данным гель-хроматографии[a], величинами K_d

K_d	0,46 – 0,52	0,59 – 0,68 ~ 0,78	
Анионы	$^{4}P-^{4}P-O-^{4}P-^{4}P$, P_4,	$^{3}P-O-^{3}P$, $^{3}P-O-^{5}P$,	^{1}P,
	P_{4m} $(-^{4}P-^{4}P-O-)_2$,	$^{4}P-^{3}P-^{4}P$, P_2,	^{3}P,
	$^{3}P-O-^{4}P-^{4}P$, $^{5}P-O-^{4}P-^{4}P$,	P–P, P–P	P_1
	P_3, P_{3m}		

[a] Образец: по 1 мл раствора каждого аниона ($2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль P/л); гель: сефадекс G-25 (20 – 80 мкм); размер слоя: 1,5 × 90 см: элюент: 0,1 М KCl, pH 7,0; скорость потока: 25 – 35 мл/ч; температура: 20 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mc Carty P.L. et al.* (Committee report), J. Am. Water Works Assoc., 62, 127, 1970.
2. *Kiso Y. Kobayashi M., Kitaoka Y.*, "Chromatography in Solution", and *Ohashi S.*, "Phosphorus Oxides and Oxo Acids", in Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds, *Halmann M.*, Ed., Interscience, New York, 93, 409, 1972.
3. *Griffith E.J., Buxton R.L.*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2884, 1967.
4. *Grunze H., Thilo E.*, Sitz. Ber. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. Allgem. Naturw., No. 5, 26, 1953.
5. *Ohashi S., Nakamura T., Katabuchi S.*, J. Chromatogr., 43, 291, 1969.
6. *Karl-Kroupa E.*, Anal. Chem., 28, 1091, 1956.
7. *Smith M.J.*, Anal. Chem., 31, 1023, 1959.
8. *Rössel T.*, Z. Anal. Chem., 196, 6, 1963.
9. *Bernhart D.N., Chess W.B.*, Anal. Chem., 31, 1026, 1956.

10. *Koloff R.H.*, Anal. Chem., **33**, 373, 1961.
11. *Takai N.*, *Iida T.*, *Yamabe T.*, Seisan Kenkyu, **19**, 87, 1967.
12. *Van Ooij W.J.*, *Houtman J.P.W.*, Z. Anal. Chem., **244**, 38, 1969.
13. *Jokl V.*, J. Chromatogr., **13**, 451, 1964.
14. *Kiso Y.*, *Kobayashi M.*, *Kitaoka Y.*, *Kawamoto K.*, *Takada J.*, J. Chromatogr., **36**, 215, 1968.
15. *Fenger J.*, Radiochim. Acta, **10**, 138, 1968.
16. *Deguchi T.*, *Ujimoto K.*, *Ohashi S.*, Japan Anal. (Bunseki Kagaku), **18**, 981, 1969.
17. *Peters T.V.*, *Jr.*, *Rieman W.*, *III*, Anal. Chim. Acta, **14**, 131, 1956.
18. *Ohashi S.*, *Tsuji N.*, *Ueno Y.*, *Takeshita M.*, *Muto M.*, J. Chromatogr., **50**, 349, 1970.
19. *Kura G.*, *Ohashi S.*, J. Chromatogr., **56**, 111, 1971.
20. *Ueno Y.*, *Yoza N.*, *Ohashi S.*, J. Chromatogr., **52**, 469, 1970.

16

ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Т.П. Уэйли, Л.У. Феррара

"Интернейшнл Минералз энд Кемикл Корпорейшн",
Либертивиль, штат Иллинойс

Один из классических методов химического анализа основан на измерении веса осадка и называется поэтому весовым (гравиметрическим). Обычно он сводится к растворению определяемого элемента с последующим получением осадка достаточно низкой растворимости так, чтобы определяемый элемент количественно выделился из раствора. Поскольку фосфор легко образует различные кислородные кислоты и растворимость получающихся соединений в воде варьирует в широких пределах в зависимости от катиона, он хорошо исследуется с помощью весового анализа.

АНАЛИЗ НА "ОБЩИЙ" ФОСФОР

Хотя фосфор образует много нерастворимых соединений, пригодных для весового анализа, в большинстве общепринятых методов используется образование нерастворимых фосфомолибдатов, ортофосфатов магния – аммония или пирофосфатов магния. При определенных условиях может быть использовано осаждение фосфатов серебра, бария, циркония, железа, алюминия, кальция; однако в присутствии нескольких катионов соосаждение и окклюзия приводят к осаждению более чем одного типа нерастворимых фосфатов, т.е. к неопределенности состава осадка. Кроме того, многие фосфаты нередко плохо кристаллизуются и осаждаются медленно. В связи с этим для весовых определений используется наиболее специфический осадок фосфата. Для определения низких концентраций фосфора во многих повседневных ситуациях и для постоянного контроля за концентрацией часто более подходящими являются невесовые методы.

При анализе веществ на полное содержание фосфора весь фосфор превращают в ортофосфатную форму PO_4^{3-}. Фосфорорганические соединения должны быть разложены, а конденсированные фосфаты – гидролизованы. Органические вещества обычно разлагаются при окислении такими сильными кислотами, как серная кислота,

царская водка [1] или смесь азотной и хлорной кислот [2]; они могут быть также удалены окислением с помощью $KClO_3$, что рекомендовалось при анализе полного содержания фосфора в воде [3]. Описано также устройство для непрерывного контроля за составом морской воды, использующее ультрафиолетовый свет для разрушения фосфорорганических соединений [4]. Во всех этих методиках за окислением органического вещества следует анализ раствора на полное содержание фосфора.

Использование сильно окисляющих кислот, таких, как азотная и хлорная, для разложения фосфорорганических соединений способствует также превращению других форм фосфора в ортофосфорную кислоту, которая необходима для осаждения фосфора в виде фосфомолибдата. Таким образом, восстановленные формы фосфора окисляются до P^{5+}, и любые конденсированные соединения типа триполифосфата $P_3O_{10}^{5-}$ или пирофосфата $P_4O_7^{4-}$ гидролизуются до ортофосфата PO_4^{3-}.

Осаждение фосфомолибдата

Фосфор образует нерастворимый в кислоте желтый комплекс с анионом молибдата, который быстро осаждается и довольно специфичен для использования в весовом методе; цвет этого комплекса достаточно интенсивен и для колориметрического анализа фосфора. В самой общей форме реакция образования фосфомолибдата может быть представлена в следующем виде:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Раствор, полученный после окисления органического фосфора и превращения всего фосфора в ортофосфат, используют для осаждения фосфора в виде фосфомолибдата. Это обычно выполняется добавлением раствора молибдата аммония.

Раствор молибдата аммония готовят растворением навески MoO_3 в определенном объеме азотной кислоты для образования молибденовой кислоты с последующим добавлением определенного объема гидроокиси аммония. Например, 118 г 85%-ной молибденовой кислоты смешивают с 400 мл дистиллированной воды, затем добавляют 80 мл концентрированной гидроокиси аммония. Отфильтрованный раствор обрабатывают 60 мл концентрированной азотной кислоты. После охлаждения до комнатной температуры раствор добавляют при

постоянном помешивании к холодному раствору, содержащему 400 мл концентрированной азотной кислоты в 600 мл дистиллированной воды [5].

Весовое определение в виде фосфомолибдата аммония. Раствор определяемой пробы в объеме с примерным содержанием фосфора 0,02 г разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и нейтрализуют добавлением раствора гидроокиси аммония с метилоранжем в качестве индикатора. В подкисленный и нагретый примерно до 40°С раствор добавляют молибдат аммония [60 мл $(NH_4)_2MoO_4$ раствора на каждые 0,1 г P_2O_5 в определяемом растворе, т.е. десяти- или стократный избыток]. Раствор перемешивается до появления мутного желтого осадка фосформолибдата аммония. Примерно через час осадок фильтруют и тщательно промывают 1%-ной азотной кислотой и 1%-ным KNO_3 или NH_4NO_3 и затем дистиллированной водой. Фильтрат испытывают на полноту осаждения фосфора добавлением избытка раствора молибдата аммония. Промытый осадок высушивают в течение 2 ч в сушильном шкафу при 110°С, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Вес осадка, умноженный на 0,0165, дает количество фосфора в граммах.

Другие методы, основанные на использовании фосфомолибдатного комплекса. Желтый, нерастворимый в кислоте комплекс фосфомолибдата аммония может быть восстановлен до растворимого синего комплекса, который удобен для колориметрического или спектрофотометрического измерения. Этот метод часто используется при анализе воды [6] и может быть основан на любом из нескольких восстанавливающих агентов, наиболее обычным и наиболее чувствительным из которых является хлорид олова. Он известен также как метод Денигса и предпочтителен при содержаниях 0,05 – 3 мг PO_4/л. При содержаниях 0,1 – 30 мг PO_4/л наиболее применим колориметрический метод, в котором для восстановления фосфомолибдатного комплекса до "молибденовой сини" используется аминонафтолсульфоновая кислота в растворе Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_5$ [7]. Было исследовано применение аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя для фосфомолибдатного комплекса и установлено, что аскорбиновая кислота может быть использована в колориметрическом анализе фосфорсодержащей воды.

Полагают, что синий цвет обусловлен частичным восстановлением молибдена, а не каким-либо изменением центральных атомов комплекса; фактически изменение окраски от желтой до синей происходит, возможно, благодаря восстановлению только 20 – 25% периферийных молибденовых атомов в комплексе [8].

Аналогично желтый окрашенный комплекс образуется, когда ванадий замещает часть молибдена в присутствии фосфата и иона аммония; как ванадий, так и молибден должны находиться в состоянии высшей валентности [9]. Полученный молибдатованадатофосфат аммония используется как основа для спектрофотометрических измерений, но не для собственно весовых методов. Подобным образом молибдат аммония и антимонилтартрат калия реагируют с разбавленными растворами фосфата в кислой среде с образованием фосфоантимонилмолибдатного комплекса, который восстанавливается аскорбиновой кислотой до получения интенсивной синей окраски. Это также может быть использовано в качестве колориметрического метода для определения фосфора [10].

Осаждение хинолинфосфомолибдата

Методика осаждения фосфора в виде хинолинфосфомолибдата была разработана Вильсоном [11] в начале 50-х годов. Первоначальные попытки использовать этот метод для весового определения фосфора были неудачными из-за трудностей удаления следов воды из осадка; содержание фосфора в осадке измерялось алкалиметрическим методом, т.е. количественной нейтрализацией хинолинфосфомолибдатного осадка титрованным щелочным раствором (объемный метод анализа). Позже было найдено, что хинолинфосфомолибдат может быть прокален при 550°С до фосфорномолибденового ангидрида, который может быть использован как основа для весового определения. Прокаленная проба содержала всего 3,947% фосфора, что как раз удобно для весового метода определения. К сожалению, ангидрид до некоторой степени гигроскопичен, и прокаливание при 550°С дает в результате неустойчивую величину потери веса, очевидно, из-за неполного восстановления молибдена с последующим повторным окислением на воздухе. В конце концов, было найдено [12], что при высушивании осадка хинолинфосфомолибдата при 200 – 250°С образуется соединение, соответствующее формуле $(CaH_7N)_3H_3(PO_4 \cdot 12MoO_3)$.

Усовершенствование метода Вильсона состоит в первоначальном удалении органического вещества из пробы неизвестного состава с помощью окисления горячей смесью азотной и хлорной кислот (как было описано выше) или смесью азотной и соляной кислот; затем осаждают фосфор из определенного объема полученного раствора, добавляя сначала избыток лимоннокислого раствора молибдата, а затем раствор хинолина. Последние растворы готовят следующим образом: а) растворяют определенное количество MoO_3 в

горячем растворе NaOH и добавляют полученный раствор молибдата натрия к раствору лимонной кислоты в умеренно концентрированной соляной кислоте; б) растворяют чистый синтетический хинолин в разбавленной соляной кислоте. Осаждение проводят, добавляя раствор хинолина из бюретки сразу после того, как лимоннокислый раствор молибдата был добавлен к известному объему испытуемого раствора. Раствор хинолина добавляют медленно при постоянном перемешивании для того, чтобы образовался осадок с максимальным размером частиц. Осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают до постоянного веса при 200 – 250°С. Холостой опыт проводят с дистиллированной водой и используют при расчете веса осадка. После охлаждения осадка до комнатной температуры в эксикаторе содержание P_2O_5 определяют умножением веса высушенного осадка на 0,032074.

Осаждение магнием

Фосфор может быть определен весовым методом – осаждением как в виде пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, так и в виде гексагидрата магнийаммониевого ортофосфата $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ [13]. Эти методы более чувствительны, чем фосфомолибдатное осаждение, к влиянию примесей тяжелых металлов, однако они более применимы, если отсутствуют металлы, фосфаты которых нерастворимы в аммиачных растворах. В присутствии тяжелых металлов помех можно избежать первоначальными осаждением фосфора в виде фосфомолибдата аммония фильтрованием и затем превращением осадка в ортофосфат магния – аммония с последующим прокаливанием до получения пирофосфата магния [14]. Следуя методике, описанной выше, осадок фосфомолибдата отфильтровывают и промывают несколько раз 1%-ной азотной кислотой. Осадок затем растворяют в горячем растворе гидроокиси аммония и после охлаждения до комнатной температуры избыток аммиака в растворе нейтрализуют соляной кислотой перед добавлением окисномагниевого реагента.

Окисномагниевый реагент приготовляют из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или растворением свежепрокаленной окиси магния в разбавленной соляной кислоте с добавлением небольшого избытка окиси магния для осаждения любого соединения железа, алюминия или фосфата [15]. Этот раствор отфильтровывают и осторожно нейтрализуют соляной кислотой. К нейтрализованному раствору добавляют хлористый аммоний, а затем гидроокись аммония и дистиллированную воду до необходимого разбавления. Концентрация раствора подбирается так,

чтобы 10 мл пошли на каждые 100 мг P_2O_5, присутствующих в анализируемом растворе. Это количество окисномагниевого реагента добавляется по каплям при постоянном перемешивании к охлажденному раствору, содержащему неизвестное количество фосфомолибдата. Когда раствор станет мутным, перемешивание прекращают и дают осадку осесть в течение нескольких минут. Концентрированную гидроокись аммония в объеме, равном примерно ¼ определяемой пробы, добавляют при перемешивании и осадок оставляют на 2 ч. Затем осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором гидроокиси аммония, переносят в фарфоровый тигель с добавлением небольшого количества концентрированного раствора NH_4NO_3 (что способствует окислению) и прокаливают до пирофосфата магния при температуре 1000 – 1100°С. Температура прокаливания очень важна [16], так как при 1200°С медленно разлагается пирофосфат магния, а при температуре 1000°С и ниже долго не достигается постоянный вес.

Прямое осаждение $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Если фосфорсодержащий исследуемый раствор не содержит тяжелых металлов, которые мешают осаждению $MgNH_4PO_4$, можно применить весовой анализ, основанный на прямом осаждении окисномагниевым реагентом, т.е. без предварительного осаждения фосфомолибдата аммония. Метод включает медленную нейтрализацию кислого раствора, содержащего ионы магния, аммония и кислого фосфата [17]. Соли щелочных металлов адсорбируются во время первичного осаждения, но ошибки, вызванной этим явлением, можно избежать повторным растворением осадка в кислоте и переосаждением магний-аммониевого фосфата. Иногда может потребоваться несколько переосаждений, чтобы избавиться от K^+, так как ионный радиус K^+ так сходен с ионным радиусом NH_4^+, что во время осаждения могут образоваться смешанные кристаллы $MgNH_4PO_4 - MgKPO_4$.

Третья константа ионизации фосфорной кислоты приобретает важное значение в растворах, содержащих как ионы фосфата, так и ионы гидроксония, и становится существенным pH-контроль за стадиями осаждения, чтобы свести до минимума загрязнение солями $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ или $Mg(OH)_2$. Образования последнего можно избежать в присутствии иона аммония, который уменьшает концентрацию OH^-, а содержание простого фосфата магния сводится до минимума медленной нейтрализацией кислого раствора.

Прямое осаждение $MgNH_4PO_4$ проводят подкислением определенного количества фосфорсодержащего исследуемого раствора соляной кислотой и затем добавлением окисномагниевого реагента в

количестве приблизительно 10 мл на каждые 100 мг P_2O_5, полагая, что такое количество присутствует во взятой пробе. К раствору добавляют концентрированный раствор гидроокиси аммония до образования осадка и после прибавления избытка гидроокиси аммония раствор оставляют стоять на несколько часов. Осадок фильтруют, промывают раствором гидроокиси аммония и снова растворяют горячей соляной кислотой. Подкисленный раствор затем разбавляют и обрабатывают снова окисномагниевым реагентом и гидроокисью аммония для повторного осаждения $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Осадок фильтруют, промывают разбавленной гидроокисью аммония и затем или прокаливают до пирофосфата магния при температуре 1000 – 1100°С, или промывают спиртом и эфиром для взвешивания в виде гексагидрата. Гексагидрат достаточно устойчив при комнатной температуре для определения фосфора весовым методом и имеет то преимущество, что можно избежать некоторых осложнений, связанных с прокаливанием, например разложения пирофосфата. Однако гексагидрат неустойчив при температуре выше 40°С и может терять воду с образованием моногидрата. Поэтому, если хотят использовать гексагидрат для прямого определения, температура не должна превышать 40°С. Если применяется прокаливание до пирофосфата магния, содержание фосфора определяется умножением веса $Mg_2P_2O_7$ на 0,2783.

Другие методы осаждения

Добавляя к раствору фосфомолибденовой кислоты насыщенный раствор нитрата нитратопентамминкобальта [18], можно выделить в осадок фосфорсодержащее соединение высокого молекулярного веса.

Раствор, содержащий неизвестное количество фосфата, подкисляют 6н. H_2SO_4 до концентрации кислоты примерно 2 н., упаривают до 6 – 8 мл и добавляют раствор молибдата натрия в таком количестве, чтобы на 1 мг фосфора, ожидаемого в растворе, приходилось 0,2 г MoO_3. Затем вводят насыщенный раствор (8,5 г/л) нитрата нитратопентамминкобальта до появления розовой окраски, после чего приливают еще 3 – 5 мл этого раствора. Полученный раствор нагревают до 90°С и упаривают до 18 – 20 мл. После охлаждения осажденный $[Co(NH_3)_5NO_3]H_3PMo_{12}O_{41}$ фильтруют через взвешенный форфоровый фильтр и последовательно промывают разбавленной HNO_3, водой, спиртом и эфиром.

Подобный реагент может быть использован для осаждения пирофосфата и триполифосфата из системы, содержащей несколько видов фосфатов, включая ортофосфат, триметафосфат и тетраметафосфат [19]. Это более подробно обсуждается ниже в другом разделе.

Известно несколько методов, включающих осаждение фосфатов, однако окончательное определение в них не связано со взвешиванием осадка. При осаждении фосфора в виде фосфомолибдата аммония, например, осадок может быть или отделен и взвешен, как в весовом методе, или оттитрован с помощью гидроокиси натрия [20] в соответствии с уравнением

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH \rightarrow NaNH_4HPO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 11Na_2MoO_4 + 11H_2O.$$

Согласно методике, аликвотную часть пробы, содержащую примерно 0,05 г P_2O_5, разбавляют и нейтрализуют гидроокисью аммония в присутствии метилоранжа. Добавляют нитрат аммония, затем раствор молибдата аммония для осаждения фосфомолибдата аммония. Осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным раствором KNO_3. Желтый осадок растворяют в избытке стандартной NaOH и избыток NaOH оттитровывают стандартной HNO_3. Содержание фосфора рассчитывается по вышеприведенному уравнению.

Другой метод с осаждением фосфатов, который для окончательного определения использует титрование, а не взвешивание, включает осаждение в виде соли серебра. Он может быть использован для определения ортофосфата в присутствии других фосфатов или (после превращения всех других форм в ортофосфаты) для определения общего содержания фосфора. Согласно методике определения общего содержания фосфора, часто используемой при анализе водных проб из окружающей среды, пробу воды подкисляют избытком азотной кислоты и раствор осторожно кипятят для гидролитического превращения всех конденсированных фосфатов в ортофосфат. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и избыток кислоты нейтрализуют гидроокисью аммония до pH порядка 3 – 4. После добавления 1 н. раствора $AgNO_3$ в избытке по отношению к количеству, достаточному для осаждения всех фосфатов, выпадает нерастворимый осадок желтого ортофосфата серебра. Освобождаемые при этом ионы водорода определяют титрованием стандартным раствором гидроокиси натрия.

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Осаждение с помощью цинка

Если предполагается, что в образце присутствуют конденсированные фосфаты, то методика определения общего содержания фосфора должна включать стадию гидролиза конденсированных фосфатов до ортофосфатов. С другой стороны, методы определения содержания конденсированных фосфатов в смеси в некоторых случаях должны исключать гидролиз. Один из таких методов включает осаждение пирофосфата цинка и известен как титрование Брицке – Драгунова. Этот метод был модифицирован [21] так, что его можно применять и для определения трифосфата и пирофосфата в присутствии метафосфатов и ортофосфатов. Метод Брицке – Драгунова, строго говоря, не является весовым, однако он включает осаждение. Он основан на добавлении сульфата цинка к раствору, содержащему пирофосфат, при pH 3,8, что приводит к осаждению пирофосфата цинка и освобождению серной кислоты согласно уравнению:

$$\text{(при pH 3,8)}\quad Na_4P_2O_7 + 2HCl \xrightarrow{25^\circ C} Na_2H_2P_2O_7 + 2NaCl,$$

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2ZnSO_4 \rightarrow Zn_2P_2O_7 + H_2SO_4 + Na_2SO_4.$$

Выделившуюся серную кислоту титруют стандартным 0,1 н. раствором NaOH точно при 25 ± 1°C.

Если присутствует только пирофосфат, то его содержание и будет определено, но любой триполифосфатный ион $P_3O_{10}^{5-}$ будет также вытеснять H_2SO_4 в реакции с сульфатом цинка. Следовательно, метод нужно так модифицировать, чтобы можно было различать пирофосфат и триполифосфат. Один из таких вариантов основан на меньшей растворимости пирофосфата цинка по сравнению с триполифосфатом цинка. С помощью разбавленной HCl или NaOH pH неизвестного раствора доводят точно до 3,8, затем добавляют сульфат цинка и титруют освобожденную серную кислоту 0,1 н. NaOH до pH 3,8. Это дает суммарное количество пирофосфата и триполифосфата цинка; однако только пирофосфат нерастворим и осаждается при титровании. Осадок фильтруют, тщательно промывают водой и озоляют при 500 – 600°C; полученный $Zn_2P_2O_7$ взвешивают. Этот весовой метод дает количество пирофосфата, которое вычитают из общего содержания, определенного титрованием, чтобы найти содержание триполифосфата. Такая методика применима для определения пирофосфата и триполифосфата в присутствии метафосфата и

ортофосфата; метафосфат определяют осаждением в виде бариевой соли [22], а ортофосфат – колориметрически путем образования ортофосфорномолибденового комплекса.

Осаждение фосфатов в виде комплексов с кобальтом

В другом методе, позволяющем определять пирофосфаты и триполифосфаты в присутствии ортофосфатов и метафосфатов или без них, используется осаждение этих типов фосфорных соединений с помощью *трис*-(этилендиамин)кобальт(III) хлорида [или гексамминкобальт(III) хлорида] [23]. Этот метод основан на том, что комплексы кобальта осаждают пирофосфат предпочтительно при более высоком pH, чем триполифосфат; например, при pH 3,5 *трис*-(этилендиамин)-кобальт(III) хлорид осаждает триполифосфат, но не пирофосфат, а при pH 6,5 осаждается пирофосфат, а не триполифосфат. Этилендиаминовый комплекс не осаждает ортофосфат, триметафосфат или тетраметафосфат при этих условиях, поэтому этот реагент может использоваться для определения пирофосфатов и триполифосфатов в смеси, содержащей все пять фосфатов. Напротив, гексамминкобальт(III)-хлорид осаждает и пирофосфат и триполифосфат при всех значениях pH, а также ортофосфат; следовательно, избирательность метода недостаточна для его применения в определении специфических типов фосфатов в смесях.

Когда этилендиаминовый комплекс кобальта используется для осаждения пирофосфата и триполифосфата при pH 6,5 и 3,5 соответственно, в состав осадка входит "кислый" водород. После высушивания при 110°C состав осадка соответствует формулам $Co(en)_3HP_2O_7$ и $Co(en)H_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ (en – этилендиамин) соответственно. Напротив, осадок, образованный комплексом гексамминкобальта(III), не содержит "кислого" водорода.

Этилендиаминовый комплекс кобальта(III) осаждает около 93% пирофосфата при pH 6,5 и 98 – 99,5% триполифосфата при pH 3,5 из растворов, содержащих чистые соли. Однако избирательность осаждения из растворов, содержащих оба типа фосфатов, зависит от количества этих двух типов фосфатов. Мак-Кун и Аркет [24] использовали метод меченых атомов с ^{32}P в пирофосфате и триполифосфате натрия для определения избирательности при обоих значениях pH и обнаружили, что если отношение триполифосфата к пирофосфату составляло (1–3):1, то выход осадка получался с избытком 100 % (т.е. некоторое количество пирофосфата осаждалось вместе с триполифосфатом). Когда пирофосфат был в избытке, осаждение было неполным.

Хотя осаждение с комплексами кобальта может теоретически служить основой для весового метода определения, соосаждение, описанное выше, затрудняет такой подход. Метод изотопного разбавления, использующий ^{32}P, и амперометрическое титрование [25] растворов комплексов кобальта представляется более перспективным; сообщалось о колориметрическом методе анализа триполифосфата со стандартным отклонением 0,8% [26]. При этом методе для осаждения фосфата добавляют избыток раствора *трис*-(этилендиамин)-кобальта(III), который затем измеряют колориметрически. Ошибка из-за соосаждения пирофосфатов компенсируется путем построения калибровочной кривой и тщательного контролирования условий осаждения.

Осаждение с помощью бария

Описанный метод определения пирофосфатов и триполифосфатов не дает возможности измерить содержание метафосфата в смеси. Весовой метод определения содержания метафосфата [27] включает осаждение в виде соли бария. Триметафосфат не осаждается ионами металлов, таких, как серебро или барий, но полифосфат с большей длиной цепи осаждается в виде соли бария из кислого раствора. Следовательно, раствор, содержащий оба типа фосфатов, можно анализировать путем первоначального подкисления и удаления фосфата с большой длиной цепи в виде соли бария, а последующей нейтрализацией с помощью NaOH осаждают бариевые соли других фосфатов. Затем определяют полное содержание фосфора в фильтрате для вычисления содержания триметафосфата.

Осаждение с помощью марганца

Пирофосфат может быть отделен от триполифосфата осаждением в виде соли марганца при pH 4,1 [28]. В системах, содержащих орто-, мета-, пиро- и триполифосфаты, метафосфат может быть удален в виде соли бария из кислого раствора, а ортофосфат — в виде ортофосфомолибдата; следующее за этим добавление раствора двухххлористого марганца при pH точно 4,1 и добавление ацетона позволяют осадить пирофосфат марганца. При низкой концентрации пирофосфата осаждение проходит медленно, и анализируемую смесь оставляют на несколько часов, чтобы быть уверенным в полноте осаждения. В растворах, содержащих 25 — 100 мг пирофосфата, осадок образуется быстро. Осаждение пирофосфата марганца замедляется в присутствии триполифосфата и при понижении температуры до 0°C;

скорость осаждения увеличивается при повышении температуры. Были найдены наиболее подходящие значения температуры и времени осаждения: 20 – 30°С и 12 – 16 ч.

АНАЛИЗ ФОСФОРА И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Выбор методов анализа на содержание фосфора в окружающей среде, очевидно, зависит от типа и условий определения. При измерении содержания фосфора в реках, прудах, озерах и т.д. для изучения лимнологического питания наиболее желателен анализ общего содержания фосфора. Если исследование включает много образцов, в частности при использовании автоматического анализатора, можно применить колориметрический или спектрофотометрический метод определения восстановленного фосфомолибдата после соответствующих стадий гидролиза и окисления. В большинстве случаев в таких исследованиях имеют дело с концентрациями от 7 до более чем 500 мкг Р/л [29], которые, таким образом, оказываются наиболее подходящими для определения колориметрическим фосфомолибдатным методом.

В некоторых случаях для контроля среды может возникнуть необходимость определять конденсированные фосфаты и ортофосфаты в воде и сточных системах, различать, например, промышленные и сельскохозяйственные фосфаты. Естественно, что можно ожидать по крайней мере частичного, а возможно, и полного гидролиза конденсированных фосфатов, которые пробыли несколько дней в водной среде. Тем не менее любая попытка такой дифференциации должна, вероятно, основываться на одной из описанных схем: цинковое осаждение или осаждение в виде этилендиаминового комплекса кобальта(III) либо фосфомолибдатная методика со стадией гидролиза или без нее.

Органический фосфор

Одной из наиболее важных форм, в которой фосфор встречается в окружающей среде и которая усложняет анализ, является органический фосфор, т.е. органические молекулы, содержащие один или несколько атомов фосфора. Это могут быть как следы фосфорорганических инсектицидов, таких, как малатион и паратион, так и водоросли, поглощающие фосфор из окружающей среды [30]. Во всех случаях аналитическая методика включает окисление, которое превращает фосфорорганическое соединение в растворимый неорганический фосфат, с последующим аналитическим определением общего содер-

жания фосфора. Методика окисления зависит часто от формы органического фосфора и может включать окисление кислотами, обладающими сильными окислительными свойствами, персульфатом [31] и др. Сравнительное изучение показало [32], что пробу, содержащую фосфор в виде аденозинтрифосфата (АТФ), нужно на 60 мин поместить в автоклав с персульфатом калия; в результате 95% АТФ превращается в растворимый неорганический фосфат.

Влияние примесей при весовом анализе фосфора [33]

Многие металлы мешают весовому определению фосфора, но осаждение фосфомолибдата достаточно для избирательного отделения фосфора от большинства других обычных катионов и анионов. Это — главный фактор в выборе фосфомолибдатного метода для использования в системах, которые могут содержать различные примеси. Тем не менее даже этот метод несколько осложняется в присутствии органических веществ, а также некоторых катионов (таких, как висмут, олово, цирконий, свинец, кремний и мышьяк) и анионов (таких, как селен, теллур, фторид-, хлорид- и сульфат-ионы). Любое мешающее органическое вещество удаляется окислением, как было описано выше, и не требует дальнейшего обсуждения.

Висмут и олово образуют нерастворимые фосфаты, которые соосаждаются с фосфомолибдатом, а свинец образует нерастворимый молибдат, который тоже соосаждается; эти помехи от металлов могут быть устранены обработкой H_2S и последующим удалением в виде сульфидов. Обработка H_2S также удаляет пятивалентный мышьяк, который создает помехи, замещая фосфор в структуре фосфомолибдата.

Цирконий мешает, соосаждаясь в виде нерастворимого фосфата вместе с фосфомолибдатом. Вольфрам, так же как и ванадий, образует гетерополикислоту с фосфором, которая подобна фосфомолибдату. Кремний мешает, соосаждаясь в виде гелеобразной гидратированной двуокиси кремния. Все эти вещества удаляются в виде нерастворимых соединений после обработки кислотой-окислителем перед осаждением фосфомолибдата; в этих осадках обычно есть следы фосфора.

Селен, теллур, а также фторид-, хлорид- и сульфат-ионы создают помехи, задерживания осаждение фосфомолибдата. Если фтор присутствует в виде HF, помехи от него могут быть устранены добавлением борной кислоты, с которой фтор образует комплекс. Избыток молибдата устраняет помехи от хлорид- и сульфат-иона.

Некоторые другие элементы также оказывают мешающее действие; влияние калия, например, кратко обсуждалось в предыдущих разделах. Однако в большинстве случаев в окружающей среде концентрации других мешающих элементов, по-видимому, не дают значительных ошибок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perrin C.H.*, J. Assoc. Off. Agric. Chem., **41**, No. 4, 760, 1958.
2. *Proft G.*, Limnol., **2**, 4, 407 – 409, 1964; Chem. Abstr., **63**, 9654f, 1965.
3. *Дацко В.Г., Семенов А.Д.*, Современные методы анализа природных вод, Изд-во АН СССР, 112 – 114, 1962.
4. *Grasshoff K.*, Z. Anal. Chem., **220**, 2, 89 – 95, 1966; Chem. Abstr., **65**, 1197g, 1966.
5. *Furman N.H.*, Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., I, Van Nostrand, Princeton, N.J., 814, 1962.
6. *Klein L.*, River Pollution, I. Chemical Analysis, Academic Press, New York, 105, 1959; *Deniges G.*, Bull. Soc. Pharm. Bord., **65**, 107, 1927; C.R., **185**, 687, 1927.
7. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 12th ed., American Public Health Association, New York, 230 – 238, 1965.
8. *Van Wazer J.R.*, Phosphorus and Its Compounds, **1**, Intersience, New York, 568, 1958.
9. *Wagner W., Hull C.J., Markle G.E.*, Advanced Analytical Chemistry, Reinhold, New York, 185, 1956.
10. FWPCA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, U.S. Department of the Interior, Nov., 239 – 243, 1969.
11. *Wilson H.N.*, Anal., **76**, 65, 1951; **79**, 535, 1954.
12. *Duval C.*, Anal. Chem., **23**, 1283, 1951; *Perrin C.H.*, Ref. 1.
13. *Pierce W.C., Hoenisch E.L., Sawyer D.T.*, Quantitative Analysis, 4th ed., Wiley, New York, 369 – 373, 1959.
14. *Furman N.H.*, Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., **1**, Van Nostrand, Princeton, N.J., 812, 813, 1962.
15. *Hoffman J.I., Lundell G.E.F.*, J. Res. Natl. Bur. Stand., **5**, 279, 1930.
16. *Hoffman J.I., Lundell G.E.F.*, ibid.
17. *Pierce W.C., Hoenisch E.L., Sawyer D.T.*, Ref. 13.
18. *Furman N.H.*, Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., I, Van Nostrand, Princeton N.J., 696, 1939.
19. *McCune H.W., Arquette G.J.*, Anal. Chem., **27**, No. 3, 401 – 405, 1955.
20. *Furman N.H.*, Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., **1**, Van Nostrand, Princeton, N.J., 814 – 816, 1962; *Wagner W., Hull C.J., Markle G.E.*, Advanced Analytical Chemistry, Reinhold, New York, 184 – 186, 1956.
21. *Bell R.N.*, Anal. Chem., **19**, No. 2, 97 – 100, 1947; *Bell R.N., Wreath A.R., Curless W.T.*, ibib., **24**, No. 12, 1997 – 1998, 1952.
22. *Jones L.T.*, Ind. Eng. Chem. Anal., **14**, 536 – 542, 1942.

23. *McCune H.W., Arquette G.J.*, Anal. Chem., **27**, No. 3, 401 – 405, 1955; *Weiser H.J., Jr.*, ibid., **28**, No. 4, 477 – 481, 1956.
24. *McCune H.W., Arquette G.J.*, Anal. Chem., **27**, No. 3, 401 – 405, 1955.
25. *Laitanen H.A., Burdelt L.W.*, Anal. Chem., **22**, 833, 1950; **23**, 1265, 1951.
26. *Weiser H.J., Jr.*, Anal. Chem., **28**, No. 4, 477 – 481, 1956.
27. *Jones L.T.*, Ref. 22.
28. *Jones L.T.*, ibid.
29. *Brady N.C., Ed.*, Agriculture and the Quality of Our Environment, A.A.A.S. Publ. 85, Washington, D.C., 163 – 172, 1967.
30. *Moore H.G., Jr., Fruh E.G.*, "Surplus Phosphorus Uptake by Microorganisms – Algae", Technical Report to the Federal Water Pollution Control Administration, EHE–69–05, CRWR 39.
31. FWPCA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, U.S. Department of the Interior, Nov., 223 – 257, 1969.
32. *Moore H.G., Jr., Fruh E.G.*, in Ref. 30, 53 – 56.
33. *Furman N.H.*, Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., I, Van Nostrand, Princeton, N.J., 816, 1962.

17

pH-ТИТРОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дж. Ф. Мак-Каллоу

Администрация долины Теннесси, отдел химического развития,
Маскл-Шоулс, штат Алабама

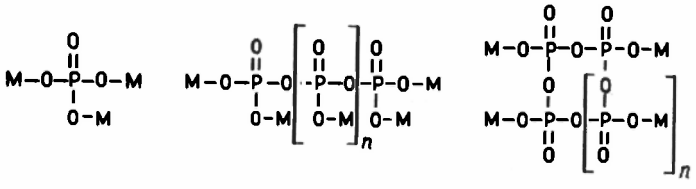
Одним из наиболее употребительных методов анализа фосфорсодержащих соединений является pH-титрование. Метод колориметрического pH-титрования фосфорных кислот известен уже давно [1, 2]. Однако большинство старых методов анализа применимо только к индивидуальным фосфорным кислотам и их солям. Широкое использование полифосфатов натрия при обработке воды и в качестве моющих средств стимулировало в последнее время развитие методов pH-титрования для дифференциального анализа смесей фосфатов. Благодаря разработке лабораторных pH-метров и особенно развитию автоматического потенциометрического титрования методы pH-титрования стали быстрыми и точными. Выяснение молекулярных структур различных классов конденсированных фосфатов сделало возможным правильную их идентификацию и максимальное использование данных pH-титрования, хотя общие методы дифференциального анализа смесей фосфорсодержащих соединений, помимо неорганических фосфатов, не разработаны. Впрочем, многие смеси можно проанализировать с помощью методов, разработанных для неорганических фосфатов.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФАТЫ

Применение методов pH-титрования основано на том обстоятельстве, что ортофосфорная кислота и конденсированные фосфорные кислоты содержат только один легко ионизуемый водородный атом на каждый атом фосфора, все же другие атомы водорода ионизованы слабо [3]. Этот экспериментально наблюдаемый факт согласуется с "правилом неразветвления" [4, 5], согласно которому из четырех классов фосфатов [6] – ортофосфатов, линейных цепных (или полифосфатов), циклических (или метафосфатов) и ультрафосфатов (в которых часть фосфатных единиц имеет три кислородных атома, общих

с соседними фосфатными единицами) – только первые три класса в какой-то мере стабильны в водной среде.

Структурные формулы соединений первых трех классов показаны на фиг. 1, где М обозначает ион металла, аммония или водорода, а n – целое число (начиная с нуля).

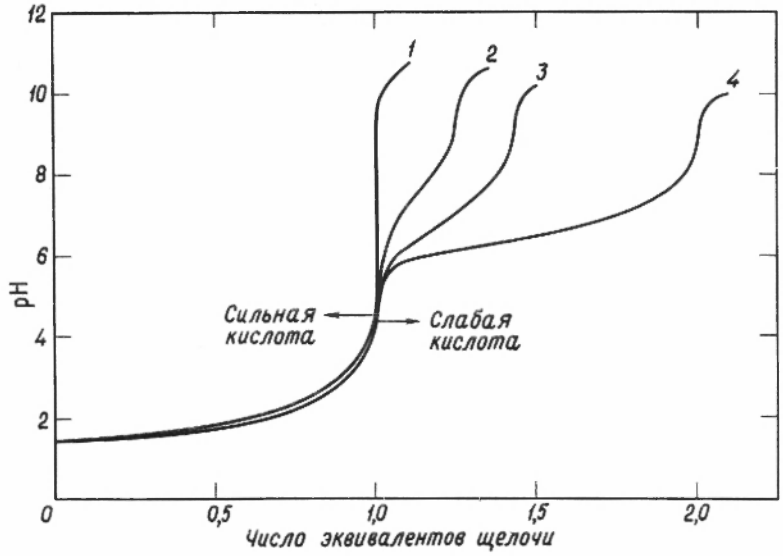


Фиг. 1. Фосфаты, стабильные в водном растворе.

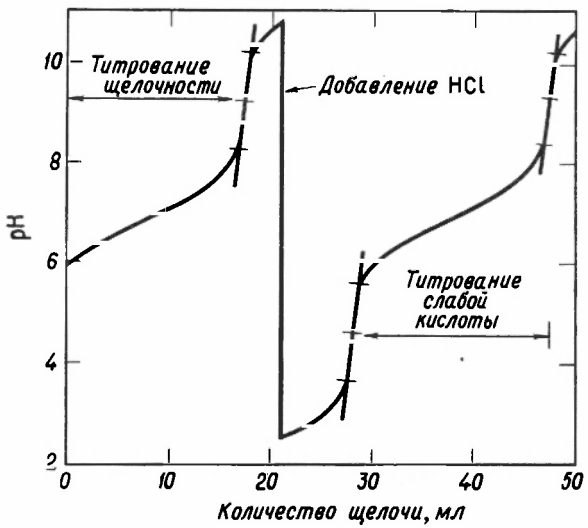
До недавнего времени фосфаты делились на ортофосфат M_3PO_4, пирофосфат $M_4P_2O_7$, метафосфат MPO_3 или их смеси. Эта устаревшая классификация Грэма [7] встречается даже в современных публикациях.

Во всех этих фосфатах фосфатная единица состоит из атома фосфора, тетраэдрически связанного с четырьмя атомами кислорода (фиг. 1). Ортофосфатная единица содержит одну сильнокислотную и две слабокислотные группы, причем только одна из этих слабокислотных групп поддается титрованию. На концах полифосфатной цепи каждая фосфатная единица (концевая) делит один кислородный атом с соседней фосфатной единицей и содержит одну сильнокислотную и одну слабокислотную функции. Каждая из остальных единиц полифосфатов (срединных) делит два кислородных атома с соседними фосфатными единицами; каждая такая единица имеет одну сильнокислотную группу. Метафосфаты содержат только срединные группы и поэтому обладают только сильнокислотными функциями по одной на каждый атом фосфора. Фосфаты четвертого класса ультрафосфаты – разлагаются при растворении на смеси трех других классов.

На фиг. 2 показаны кривые титрования для каждого класса стабильных фосфорных кислот и для смеси кислот всех трех классов. Эти кривые показывают, что каждая кислота содержит 1 эквивалент сильной кислоты на 1 моль фосфора, а все другие кислотные группы слабые. Константы ионизации ортофосфорной кислоты и всех полифосфорных кислот и их смесей таковы, что точки перегиба на кривых титрования находятся вблизи pH 4,5 и 9. Метафосфорная кисло-

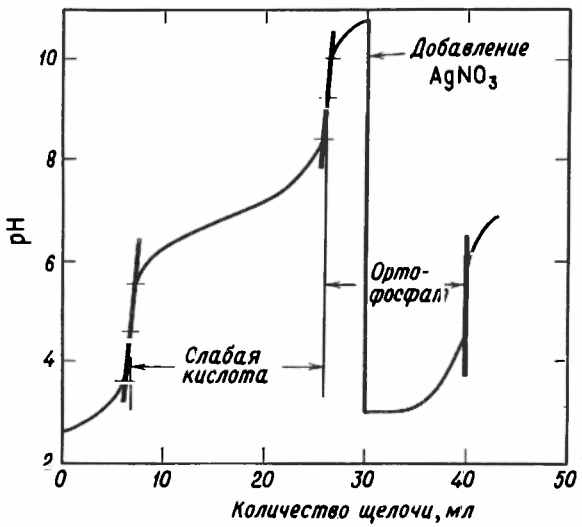


Ф и г. 2. Титрование фосфорных кислот, содержащих 1 моль фосфора.
1 — метафосфорная кислота; 2 — октафосфорная кислота; 3 — смесь кислот; 4 — ортофосфорная кислота.



Ф и г. 3. Титрование щелочности и слабой кислоты фосфатного раствора с начальным pH в интервале 4,5 — 9.

та титруется лишь как сильная кислота и не имеет слабокислотных функций. Количество щелочи или кислоты, необходимое для титрования фосфатного раствора от его исходного pH до конечного значения pH 9 (фиг. 3), есть мера числа ионов водорода (или металла), связанных с фосфатом. Титрование от конечной точки при pH 4,5 до конечной точки при pH 9 дает содержание слабокислотной функции или сумму ортофосфата и концевого фосфата. Сильнокислотную группу, эквивалентную полному содержанию фосфора всех фосфатов и их смесей, определяют титрованием между pH 4,5 и 9 после гидролиза всех фосфатов до ортофосфата. Наконец, в присутствии других фосфатов ортофосфат находят путем титрования его третьего водорода, предварительно освобожденного добавлением осаждающего катиона, например серебра [8] (фиг. 4). Эти четыре титрования



Фиг. 4. Титрование ортофосфата с добавлением нитрата серебра.

позволяют узнать общее содержание фосфатов, содержание фосфатов, принадлежащих ортофосфатам, концевому и срединному фосфатам, а также количество окислов металлов и воды, связанных с фосфатом. (Концевой и срединный фосфаты соответствуют пирофосфату и метафосфату при обозначении состава конденсированных фосфатов, принятом в старых работах.)

Поскольку три компонента фосфатных смесей – полный фосфат, слабокислотные группы и ортофосфат – определяются независимо,

любая смесь ортофосфата с двумя другими известными фосфатами, например смеси натриевых солей орто-, пиро- и триполифосфата, может быть проанализирована вполне однозначно [9]. Если количество метафосфатов известно, то из данных pH-титрования можно найти часто применяемую для характеристики полифосфатов среднюю длину цепи.

Составы многих фосфатов отвечают соотношению

$$P_2O_5 + M_2O + H_2O = \text{Общий вес}, \qquad (1)$$

где формулы представляют веса соответствующих компонентов, причем M означает химический эквивалент ионов металла или аммония, связанного с фосфатом, H_2O — конституционную воду (и свободную кислотность) фосфата. Примером может служить смесь безводных солей NaH_2PO_4 и $Na_5P_3O_{10}$. При анализе этих фосфатов общее количество фосфора может быть рассчитано по уравнению материального баланса [10], что позволяет обойтись без гидролиза фосфатов и дополнительного титрования.

В работах [11 – 13] содержится описание многих химических методов определения индивидуальных соединений или того, что принималось за индивидуальные соединения, в смесях фосфатов. Все эти методы основаны на селективном осаждении одного или нескольких видов фосфатов в строго контролируемых условиях, причем во многих из них титруется кислота, освобожденная при осаждении. Однако селективность осаждения в общем не высока, и применение каждого такого метода сводится к разделению по растворимости. Как показал Дьюолд [14], для смесей пиро- и триполифосфата эти методы обычно приводят к неточным результатам, хотя для многих рутинных анализов промышленных продуктов они вполне удовлетворительны при условии калибровки результатов по известным составам. Методы осаждения вытесняются анализом методом бумажной хроматографии [15].

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

Аппаратура

Точнее всего pH-титрование фосфатов выполняется электрометрически, хотя можно использовать цветные кислотно-щелочные индикаторы. Хорошие результаты дает титрование вручную с применением в качестве индикатора pH-метра, снабженного подходящими электродами и приспособлениями для титрования. Однако в этом методе

расходуется много времени на добавление титрующего раствора, на построение кривой титрования, необходимой для графического определения конечных точек. Не менее надежные данные получаются с помощью автоматических титраторов, использование которых сильно снижает затраты времени и труда.

В одном из автоматических титраторов кривая титрования вычерчивается на ленте самописца, синхронизированного с автоматическим устройством, подающим титрант. Как и при ручном титровании, конечные точки определяются графически. Хотя такой процесс и не полностью автоматизирован, этот тип титратора достаточно точен (в пределах 0,05 мл) и, вероятно, наиболее универсален. В качестве примера можно привести самопишущий титрометр Пресижн-Дау производства фирмы "Пресижн сайнтифик" (Чикаго).

Другой тип автоматического титратора выключается при заранее выбранном значении pH. Такой титратор дает более высокую воспроизводимость (в пределах 0,01 мл) [16], но при этом необходимо знать заранее точное значение pH в конечной точке. Это уменьшает возможности использования титратора, поскольку величина pH в конечной точке зависит от вида и концентрации фосфата, от концентрации нейтральной соли и других факторов. Примером такого прибора является автотитратор фирмы "Бекман инструментс" (Калифорния).

Для pH-титрования фосфатов рекомендуют стеклянные и каломельные электроды. Каломельные электроды с капиллярными наконечниками дают ошибочные отсчеты в присутствии большого количества осадка, например при титровании ортофосфата с серебром. Цилиндрические каломельные электроды дают надежные результаты как в растворах, так и в фосфатных шламах [9].

Определение конечных точек

Конечные точки определяются графически как при электрометрическом титровании вручную, так и при автоматическом титровании с вычерчиванием кривой на ленте самописца. Для этого пригодны все обычно применяемые методы: построение графиков $\Delta pH - \Delta V$ или $\Delta^2 pH - \Delta V^2$ как функции объема титранта V, или простое деление пополам прямолинейного участка кривой вблизи конечной точки (фиг. 3). Последний способ, по-видимому, не менее точен, чем другие, но значительно быстрее их. При ручном титровании значительное время экономится путем предварительного грубого определения положения конечной точки. Конечные точки можно также определять и с цветными индикаторами. Приемлемые результаты получали с бромкрезоло-

вым зеленым для конечной точки вблизи pH 4,5, тимоловым синим или олео красным В для конечных точек вблизи pH 9 и с метиловым красным для титрования с серебром [8]. (Тимоловый синий и олео красный В применяются в присутствии примерно 20 г $NaNO_3$.) Наиболее точные результаты дает электрометрическое определение конечных точек, позволяющее приготовить точные цветовые стандарты. Поскольку электрометрическое титрование фосфатов точнее, а с применением автоматических титраторов и быстрее колориметрического титрования, последнее подробнее не рассматривается.

Помехи

Все катионы, образующие нерастворимые фосфаты, в условиях анализа мешают титрованию. Катионы слабых оснований, таких, как аммоний, делают конечные точки нечеткими. Титрование дает надежные результаты только для фосфорных кислот, фосфатов щелочных металлов, фосфатов сильных органических оснований или фосфатов, которые можно перевести в эти формы. Большинство мешающих катионов может быть замещено водородом или натрием путем обработки на ионообменной смоле [17, 18]; для удаления большинства мешающих катионов из растворов фосфатов можно применять также оксалат калия [19].

Сильные кислоты и их нейтральные соли не мешают титрованию. Анионы слабых кислот, например карбонаты и силикаты, затрудняют слабокислотное титрование. Присутствие карбонатов приводит к искажению кривых титрования.

Концентрация и размер образца

Минимальная концентрация слабокислотного фосфата, дающая четкий излом на кривой титрования в конечной точке вблизи pH 9, — порядка 0,005 н. Сила (степень ионизации) слабой кислоты значительно увеличивается в присутствии нейтральной соли, например хлористого натрия [3]. Поэтому хлористый натрий добавляют иногда к фосфатным образцам для того, чтобы сделать положение конечной точки более четким. Такой прием наиболее выгоден при титровании полифосфатов с длинной цепью типа соли Грэма с низким отношением количества концевых групп к полному содержанию фосфора.

Вероятно, наибольшая систематическая ошибка при pH-титровании связана с неопределенностью положения конечных точек.

Относительная ошибка уменьшается при работе со сравнительно большими образцами. Наилучшие результаты получаются с пробами, требующими для титрования 20 – 50 мл титранта. Титрование полифосфатов с длинной цепью требует больших образцов – примерно до 50 г. Так, на титрование 46 г натрийполифосфатного стекла (соль Грэма) с длиной цепи 300 затрачено 30 мл 0,1 н. NaOH.

Большие образцы стеклообразных фосфатов при обычном перемешивании растворяются медленно. Растворение заметно ускоряется при перемешивании с помощью смесителя Уоринга или путем взвешивания образца таким образом, чтобы раствор отсасывался от поверхности нерастворившихся частиц.

Определение щелочности и слабой кислоты

Обычно титрование проводится со щелочью, но при начальном pH около 9 требуется титрование кислотой. В качестве стандарта при электрометрическом титровании рекомендуется монокалийфосфат. Из NaOH, используемого для приготовления стандартных растворов, необходимо удалить карбонаты путем их осаждения из 50%-ного раствора [20], что предпочтительнее, чем осаждение в виде карбоната бария.

Берут навеску образца, для титрования которой требуется 20 – 50 мл титранта, и растворяют в 100 – 200 мл дистиллированной воды. Раствор титруют от его начального pH, проходя конечную точку вблизи pH 9. Точное значение pH конечной точки зависит от вида фосфата, концентрации фосфата и концентрации нейтральных солей. Если начальное pH намного ниже конечной точки вблизи pH 4,5, то для определения как щелочности, так и слабой кислоты достаточно одного титрования вплоть до pH 9. Аналогично, если начальное pH > 9, то одного титрования кислотой до значений pH ниже конечной точки при pH 4,5 достаточно для получения полной информации. (Если pH > 9, как в случае растворов тринатрийфосфатов, то образец надо проверить на содержание карбонатов.) При начальном pH в интервале между 4, 5 и 9 титрование через конечную точку вблизи pH 9 дает меру щелочности. Затем pH снижают примерно до 3 добавлением 1 н. HCl и повторяют титрование через конечные точки при pH 4,5 и 9 (фиг. 3) для определения слабой кислоты. Во избежание гидролиза эту операцию следует проводить сразу же после подкисления. Подогрев при титровании не производится.

Определение ортофосфата

Определение ортофосфата титрованием основано на освобождении водородного иона сильной кислоты путем осаждения ортофосфата в виде нерастворимой нормальной соли, такой, как фосфат серебра [8]:

$$3AgNO_3 + Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3 \qquad (2)$$

Использовались и другие катионы, такие, как кальций [21] и церий [22], однако они давали худшие результаты со смешанными фосфатами, чем серебро.

После титрования слабой кислоты приливают 1 н. HCl примерно до pH 3. Если слабокислотную функцию титровать кислотой, то регулировки pH не требуется. Затем титруют щелочью до точки чуть ниже конечной вблизи pH 4,5, прерывают титрование и добавляют 50 мл 1 н. нитрата серебра. Медленным (не более 0,5 мл/мин) добавлением щелочного титранта заканчивают титрование до умеренно выраженной конечной точки вблизи pH 5,5. Титрование от pH 4,5 до 5,5 является приблизительной мерой суммарного содержания слабокислотной функции и ортофосфата.

Если треть или более трети фосфатов присутствуют в виде ортофосфата и если слабая кислота оттитрована щелочью, то можно применить более быстрый метод, заключающийся в добавлении раствора нитрата серебра после титрования через конечную точку вблизи pH 9. (При этом pH должен упасть примерно до 3; если этого не происходит, следует применять первый метод.) Затем образец титруют через конечную точку вблизи pH 5,5. Это титрование – от конечной точки вблизи pH 9 до конечной точки вблизи pH 5,5 – является мерой одного лишь ортофосфата (рис. 4).

При титровании с серебром потребляемое количество щелочи несколько меньше стехиометрического, поэтому рекомендуют определять титр щелочи не только обычным порядком, но и в условиях титрования с серебром [9].

Определение полного содержания фосфата

Для определения полного содержания фосфата все конденсированные фосфаты следует перевести в ортофосфат. Конденсированные фосфаты стабильны в нейтральных растворах при обычных температурах, но при низких pH и высоких температурах [23] быстро гидролизуются. Полный гидролиз любого конденсированного фосфата

производится кипячением в течение 30 мин в 1 н. сильных минеральных кислотах.

С помощью свободного от карбонатов раствора NaOH pH гидролизованного образца доводят примерно до 3 и титруют образец через конечные точки вблизи pH 4,5 и 9, как и при определении слабокислотной функции. Этим титрованием определяют полное содержание фосфата, которое совпадает с содержанием сильнокислотной функции негидролизованного образца.

Возможным источником ошибок является загрязнение образца карбонатом при регулировке pH. Этого можно избежать, если применить другой способ гидролиза – упарить образец досуха из раствора концентрированной HCl, содержащей хлористый калий [24].

РАСЧЕТЫ И ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Приведенные ниже расчеты основаны на данных титрования. Рассмотрен только случай титрования с серебром, когда нитрат серебра добавляется при pH > 9. Если нитрат серебра добавлять при pH < 9, то член $(J - E)$ во всех уравнениях можно заменить на G.

Вес. % $P_2O_5 = 7{,}1BK/W$; (3)

Вес. % P_2O_5 в виде ортофосфата $= 7{,}1BG/W$; (4)

Процент полного P_2O_5 в виде ортофосфата $= 100G/K$; (5)

Процент полного P_2O_5 в виде концевых групп $= 100(E - G)/K$; (6)

Процент полного P_2O_5 в виде срединных групп $= 100(K - E)/K$; (7)

Вес. % $M_2O = 100RB(K + E - C)/W$ для исходного pH < 9; (8)

Вес. % $M_2O = 100R\ (BK + AD)/W$ для исходного pH > 9; (9)

Вес. % конституционной воды $= 0{,}901B(C + G)/W$ для исходного pH < 9; (10)

Вес. % конституционной воды $= 0{,}901(BJ - AD)/W$ для исходного pH > 9. (11)

Образцы, состав которых описывается уравнением (1), нет необходимости гидролизовать, поскольку полное содержание фосфата может быть получено из уравнения материального баланса (10):

W = вес срединных групп + вес концевых групп + вес ортофосфата. (12)

Концевые группы, ортофосфат и ненейтрализованную кислоту определяют из титрования на щелочность, слабую кислоту и ортофосфат. Таким образом, для образцов с исходным pH ниже конечной

точки вблизи pH 9

$$S = \frac{W + B[(Q - 0{,}001)(C + G) - (2R + 0{,}071)(E - G) - (3R + 0{,}071)G]}{R + 0{,}071}; \quad (13)$$

$$\text{Вес. \% } P_2O_5 = 7{,}1(S + BE)/W; \quad (14)$$

$$\text{Процент полного } P_2O_5 \text{ в виде ортофосфата} = 100BG/(S + BE); \quad (15)$$

$$\text{Процент полного } P_2O_5 \text{ в виде концевых групп} = 100B(E - G)/(S + BE); \quad (16)$$

$$\text{Процент полного } P_2O_5 \text{ в виде срединных групп} = 100S/(S + BE). \quad (17)$$

Аналогичные соотношения можно вывести для тех случаев титрования, когда исходное значение pH выше 9.

Смеси ортофосфата с любыми двумя другими видами фосфатов можно рассчитать с помощью системы уравнений:

$$XL_x + YL_y = B(K - G); \quad (18)$$

$$XU_x + YU_y = B(E - G). \quad (19)$$

Если для образца справедливо уравнение (1), член K в уравнении (18) можно заменить на $(S + BE)/B$.

Средняя длина цепи $\bar{n}$ полифосфатов, свободных от орто- и метафосфатов, равна

$$\bar{n} = 2[\text{полный } P_2O_5/P_2O_5 \text{ концевых групп}] = 2K/E. \quad (20)$$

Если, как в случае фосфатных стекол, применимо уравнение (1), то

$$\bar{n} = 2S/BE + 2. \quad (21)$$

Полифосфатные стекла с $\bar{n}$, немного превышающим 75, можно рассматривать как метафосфаты состава MPO_3 [10], и тогда

$$\bar{n} = 2W/(M_2O + 0{,}071)BE. \quad (22)$$

При расчете $\bar{n}$ полифосфатов, например полифосфатных стекол с длинной цепью, содержащих до 10% метафосфатов, необходимо делать поправки на присутствие орто- и метафосфатов [25]. Тогда

$$\bar{n} = 2\,\frac{\text{полный } P_2O_5 - \text{мета-}P_2O_5 - \text{орто-}P_2O_5}{P_2O_5 \text{ концевых групп}}. \quad (23)$$

Если ортофосфат входит в состав цепи, то

$$\bar{n} = 2\,\frac{\text{полный } P_2O_5 - \text{мета-}P_2O_5}{P_2O_5 \text{ концевых групп} + 2\ \text{орто-}P_2O_5} \quad (24)$$

Обозначения

A – нормальность кислоты;
B – нормальность щелочи;
C – мл щелочи при титровании щелочности (pH < 9);
D – мл кислоты при титровании щелочности (pH > 9);
E – мл щелочи при титровании слабой кислоты;
F – мл кислоты при титровании слабой кислоты;
G – мл щелочи при титровании с серебром ($AgNO_3$ добавляют при pH > 9);
J – мл щелочи при титровании с серебром ($AgNO_3$ добавляют при pH < 9);
K – мл щелочи при титровании гидролизованного образца;
L – число атомов фосфора в молекуле;
M – миллиэквиваленты одновалентного металла, H или NH_4;
Q – миллиэквивалентный вес M;
R – миллиэквивалентный вес M_2O;
S – миллиэквиваленты фосфатов срединных групп;
U – число слабокислотных групп в молекуле;
V – общий объем титранта;
W – вес образца;
X – число миллимолей фосфата вида x;
Y – число миллимолей фосфата вида y.

Слабую кислоту можно определить с точностью, превышающей 0,5%, электрометрическим pH-титрованием [16] и со средней точностью 0,2 – 0,3% pH-титрованием на титрометре Пресижн-Дау [9].

Точность pH-титрования при добавлении серебра для определения ортофосфата в присутствии других фосфатов составляет около 5% [9]. Однако этот метод очень быстрый и удобный, особенно если требуется также определить слабую кислоту, и во многих случаях достаточно точен. Если требуется бóльшая точность, то надежные результаты можно получить с помощью бумажной хроматографии [15] или путем осаждения ортофосфата молибдатом при охлаждении [16].

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА, НЕ ЯВЛЯЮЩИЕСЯ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ФОСФАТАМИ

Методом pH-титрования можно определить полную кислотность любой кислоты фосфора, растворимой в воде или в подходящих неводных растворителях [26 – 28]. Разумеется, полный фосфор в лю-

бом соединении может быть найден путем превращения его в ортофосфат [16, 29], удаления мешающих примесей и титрования слабой кислоты.

Правило, заключающееся в том, что первая кислотная группа, присоединенная к фосфору, сильно ионизована, а все другие кислотные группы ионизованы слабо, применимо, по-видимому, ко всем фосфорным кислотам; исключений не замечено. Более того, константы ионизации таковы [5, 30], что кривые pH-титрования для всех фосфорных кислот сходны с кривыми для неорганических фосфатов, т.е. конечные точки лежат вблизи pH 4,5 и 9 для слабых кислот и вблизи pH 7, если имеется только сильная кислота. Это позволяет с помощью pH-титрования, применяя методы, разработанные для анализа неорганических фосфатов, определять смеси различных фосфорных кислот и их солей [28, 31, 32].

В качестве примера использования pH-титрования для определения различных смесей фосфорных кислот рассмотрим анализ водорастворимой смеси моно- , ди- и триалкилфосфорной кислот и ортофосфорной кислоты. Титрование сильной кислоты дает меру суммы ортофосфата и моно- и диалкилфосфата. Титрование слабой кислоты дает суммарное содержание ортофосфата и монодиалкилфосфата. Ортофосфат определяется непосредственно титрованием с серебром. Таким образом, разность между числом сильно- и слабокислотных функций дает содержание диалкилфосфата, а разность между результатами слабокислотного титрования и титрования с серебром — содержание моноалкилфосфата. Затем по разности результатов после гидролиза пробы до ортофосфата и титрования на полное содержание фосфора определяется содержание триалкилфосфата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kolthoff I.M., Menzel I.H., Furman N.H.*, Volumetric Analysis, II , Wiley, New York, 143 — 146, 1929.
2. *Smith J.H.*, J. Soc. Chem. Ind., **36**, 415, 1917.
3. *Van Wazer J.R., Holst K.A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2, 639, 1950.
4. *Van Wazer J.R.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 22, 5709, 1956.
5. *Van Wazer J.R.*, Phosphorus and Its Compounds, I, Interscience, New York, 437, 1961.
6. *Thilo E.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **4**, 12, 1061, 1965.
7. *Graham T.*, Philos. Trans., **123**, 253, 1833; Ann. Phys. **32**, 33, 1834.
8. *Gerber A.B., Miles F.T.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 406, 1941.
9. *Van Wazer J.R., Griffith E.J., McCullogh J.F.*, Anal. Chem., **26**, 1755, 1954.
10. *Griffith E.J.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3, 509, 1957.

11. *Jones L.T.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 536, 1942.
12. *Bell R.N.*, Anal. Chem., **19**, 97, 1947; **24**, 1997, 1952.
13. *Haywood D.*, Ind. Chem., **30**, 356, 1954.
14. *Dewald W.*, Fette u Seifen, **56**, 105, 1954.
15. *Karl-Kroupa E.*, Anal. Chem., **28**, 1091, 1956.
16. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., **1**, *Furman N.H.*, Ed., Van Nostrand, Princeton, N.J., 1962.
17. *Osborn G.H.*, Anal., **78**, 235, 1953.
18. *Helrich K., Rieman W.*, III, Anal. Chem., **19**, 651, 1947.
19. *Fisher J., Kraft G.*, Z. Anal. Chem., **149**, 29, 1956.
20. *Kolthoff I.M., Sandell E.B.*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Macmillan, New York, 551, 1943.
21. *Greenfield S.*, Comprehensive Analytical Chemistry, **IC**, *Wilson C.L., Wilson D.W.*, Eds., Elsevier, New York, 227, 1962.
22. *Madsen E.R., Kjaergard T.*, Acta Chem. Scand., **7**, 735, 1953.
23. *Van Wazer J.R., Griffith E.J., McCullough J.F.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 287, 1955.
24. *Griffith E.J.*, Anal. Chem., **28**, 525, 1956.
25. *Thilo E., Schülke U.*, Z. Anorg. Allgem. Chem., **341**, 293, 1965.
26. *Крешков А.П., Дроздов В.А., Колчина Н.А.*, Журнал Аналитической химии, №19 (10), 1177, 1964.
27. *Onoda K., Jamada K.*, Yukagaku, **16**, 7, 426, 1967.
28. *Clark F.B., Lyons J.W.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4401, 1966.
29. *Kosolapoff G.M.*, Organophosphorus Compounds, Wiley, New York, 7, 1950.
30. *Makitie O., Konttinen V.*, Acta Chem. Scand., **23**, 4, 1459, 1969.
31. *Маневич И.Я., Буслаев Ю.А., Андрианов К.А., Матросов Е.И.*, Изв. АН СССР, Неорг. матер., **1** (8), 1241, 1965.
32. *Гордиевский А.В., Москинов В.А.*, Тр. Моск. хим.-технол. инст., **43**, 29, 1963.

18

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Э.Ф. Кэлбл

"Монсанто компани", Сент-Луис, штат Миссури

Настоящая глава посвящена важным спектрометрическим методам определения фосфора и его соединений, не рассмотренным в других главах книги. Широко применяемые колориметрические методы (например, метод фосфорномолибденовой сини) рассмотрены в отдельной главе.

В каждом случае кратко описан принцип действия, приведены примеры применения и указаны чувствительность, ограничения и типы анализируемых образцов.

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод рентгеновской спектроскопии применялся для определения фосфора в веществах самого различного происхождения – в геологических, биологических, органических и неорганических пробах, в загрязнениях воздуха и озерных осадках. Этот метод использовался отдельно и в комбинации с методами разделения или концентрирования; исследовались жидкие и твердые образцы с очень низким и высоким содержанием фосфора. Подобно большинству спектрометрических методов, рентгеновская спектроскопия имеет значительные преимущества в скорости и простоте исполнения по сравнению с химическими методами анализа. Кроме того, при исследовании этим методом образец не расходуется и может быть использован для других анализов или дальнейшего изучения.

Метод рентгеновской спектроскопии основан на измерении характеристического рентгеновского излучения образца, интенсивность которого зависит от концентрации исследуемого элемента. Источником возбуждения излучения обычно является мощная рентгеновская трубка, хотя применяются также радиоизотопы и пучки электронов или протонов. Рентгеновское излучение нужной длины волны (например, соответствующее K_α-линии фосфора) выделяется при помощи моно-

хроматора, электронного дискриминатора или путем сочетания этих устройств. Детектирование и измерение излучения проводится детектором излучения (для фосфора это обычно газопроточный пропорциональный счетчик) с подходящим усилителем и показывающим устройством. Более подробно метод описан в работе [18].

В геологических образцах фосфор обычно встречается вместе с кальцием. Это создает трудность при рентгеноспектральном анализе, поскольку линии второго порядка кальция K_{β_1} и K_{β_5} накладываются на линию первого порядка фосфора K_α. Фабби [11] устранил ее, скомбинировав электронную дискриминацию высоты импульсов с расчетом поправки на наложение пиков. Для калибровки используют различные проанализированные химическими методами природные стандарты, а затем проводят рутинный анализ осадочных пород на содержание P_2O_5 (глинистых сланцев, илистых сланцев, алеврита, фосфорсодержащего алеврита, доломитизированного известняка, известняка).

Согласие между результатами рентгеноспектрального и химического анализов очень хорошее. В области концентрации P_2O_5 от 0 до 16% отклонения не превышали 0,04%.

Спектральные помехи от кальция также можно устранить использованием кристалла германия, который почти не дает отражения второго порядка.

При применении рентгеновской спектроскопии серьезные трудности могут вызывать эффекты, обусловленные влиянием других присутствующих элементов; при этом интенсивность рентгеновского излучения исследуемого элемента может изменяться. При анализе фосфатных минералов это явление особенно заметно, поскольку породы разного происхождения сильно различаются по составу, причем четыре обычно определяемые элемента (Mg, Al, Si и P) следуют в периодической системе друг за другом.

Для снижения этого влияния разработан ряд приемов. Маккини и Розенберг [22] предложили математическую модель для введения поправок при расчете состава каждого образца. Модель учитывает интенсивность рентгеновского излучения и массовые коэффициенты поглощения каждого из шести элементов, что позволяет определять их концентрации. Рентгеновский спектрометр соединялся с небольшой электронно-вычислительной машиной, которая выполняла все расчеты и выдавала результаты в печатном виде. Точные анализы на P, Si, Ca, Fe, Al и Mg выполнялись менее чем за 10 мин. Стандартное отклонение при определении содержания P_2O_5 в диапазоне 27,4 – 33,6%

не превышало 0,18, что совпадает с точностью химического анализа. Перед анализом образцы высушивали, растирали и прессовали в таблетки.

В обширном исследовании состава озерных осадков [9] фосфор был одним из 41 элемента, определенного количественно методом рентгеновской спектроскопии. Измеренные содержания в пересчете на P_2O_5 составляли 0,07 – 0,25%.

Обычно предел обнаружения фосфора этим методом составляет примерно 0,01% (в пересчете на P_2O_5). В сочетании с такими методами разделения и концентрирования, как тонкослойная хроматография, бумажная хроматография, ионный обмен и осаждение, рентгеновская спектроскопия позволяет определять соединения фосфора в микрограммовых количествах. Например, Либби [19] использовал комбинацию тонкослойной хромотографии и рентгеновской спектроскопии для определения микрограммовых количеств фосфатов и фосфолипидов. При этом нужные пятна вырезались из хроматограмм и помещались непосредственно в спектрограф.

Люк [20] определял от 1 до 40 мкг фосфора, используя метод соосаждения. Весь фосфор превращался в ортофосфат и осаждался при добавлении избытка бериллия в присутствии арсената в качестве соосадителя. Осадок собирали на фильтре и затем анализировали методом рентгеновской спектроскопии.

Предел обнаружения фосфора и многих других элементов методом рентгеновской спектроскопии был повышен применением для возбуждения рентгеновского излучения тяжелых частиц и твердотельных детекторов. Иохансон и др. [15] осаждали анализируемое вещество на очень тонкой графитовой фольге, которую помещали в камеру облучения под хорошо сколлимированный пучок протонов, ускоренный в генераторе Ван де Граафа. Полученное таким образом рентгеновское излучение регистрировалось кремниевым детектором, соединенным с многоканальным анализатором импульсов. Энергетическое разрешение системы достаточно для того, чтобы выделить и идентифицировать K_α-линии более тяжелых элементов, чем кремний. Для анализа необходима одна капля раствора, высушенного на графитовой фольге. Метод был опробован при измерении загрязнений в воздухе, для чего фольгу на один день помещали на открытом воздухе. Полученный спектр показал наличие 13 элементов, включая фосфор в количестве 1 мкг.

Электронозондовый микроанализ представляет важную модификацию метода рентгеновской спектроскопии. Сфокусированный пучок

электронов используется для возбуждения характеристического рентгеновского излучения с участка поверхности образца диаметром порядка 1 мкм. Этот метод позволяет измерять локальные вариации состава, в то время как обычно получают среднюю по всему образцу концентрацию определяемого элемента [4]. Примером может служить анализ фосфора, проведенный Валицким и Гопкинсом [32]. Эти авторы установили, что кристаллы фторапатита кальция, выращенные из нестехиометрических расплавов, содержат включения CaF_2 или $Ca_3(PO_4)_2$ (в зависимости от состава расплава), которые влияют на поведение этих кристаллов при использовании в лазерных установках.

ПЛАМЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Термин "пламенная спектроскопия" включает методы пламенно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопии. В методе пламенно-эмиссионной спектроскопии тепловая энергия пламени возбуждает исследуемые атомы до высоких энергетических состояний. Переход этих атомов на нижние энергетические уровни сопровождается выделением энергии частично в виде излучения. Это излучение может быть использовано для анализа, поскольку его длина волны характерна для излучающего элемента, а интенсивность пропорциональна концентрации этого элемента в образце.

Обычно при введении раствора в пламя (в виде аэрозоля) лишь небольшая доля атомов возбуждается до состояния, с которого может происходить излучение света. Бóльшая часть атомов переводится в основное состояние, неионизированное и невозбужденное, в котором атомы могут поглощать излучение определенной длины волн, что используется в атомно-абсорбционной спектроскопии.

Поглощая свет, атомы получают энергию. Теряя эту энергию, атомы возвращаются на нижние энергетические уровни, что сопровождается в некоторых случаях излучением. Этот процесс используется в методе атомно-флуоресцентной спектроскопии.

В настоящее время методы пламенной спектроскопии являются одними из наиболее чувствительных аналитических методов и позволяют определять многие элементы до уровня нескольких частей на миллиард (10^{-3} млн$^{-1}$). Фосфор редко определяют непосредственно этими методами, поскольку основные линии его излучения лежат в ближней ультрафиолетовой области спектра, т.е. вне пределов возможностей обычных спектрометров. Тем не менее методы пламенной спектроскопии важны для анализа фосфора благодаря применению косвенных методов.

Косвенные методы разделяются на две группы. В методах одной группы используется эффект подавления фосфором излучения других элементов; методы второй группы основаны на измерении содержания элементов (например, молибдена), взаимодействующих с фосфором с образованием соединений известного стехиометрического состава.

Подавляющее действие фосфора на эмиссию пламени щелочноземельных элементов известно уже давно. Будучи помехой при определении щелочноземельных элементов, этот эффект с успехом используется для определения фосфора, поскольку его величина пропорциональна концентрации ортофосфата. Эффект обусловлен, по-видимому, образованием термостойких фосфатов щелочноземельных элементов, которые в пламени полностью не распадаются. После превращения фосфора пробы в ортофосфат и удаления катионов при помощи катионообменной смолы добавляется известное количество щелочноземельного элемента и измеряется интенсивность соответствующей эмиссионной линии щелочноземельного элемента. Затем определяют концентрацию фосфора при помощи калибровочных кривых. Таким способом можно определять менее $1 \cdot 10^{-3}\%$ фосфора. Например, эффект подавления фосфатом эмиссии кальция использовался при определении фосфора в фосфатной породе [26]. Аналогично подавляющее действие фосфата на щелочноземельные элементы и в атомно-абсорбционной спектроскопии. Сингал и др. [27] разработали быструю и точную атомно-абсорбционную методику определения фосфора в фосфатной породе, используя подавление поглощения стронция. Калибровочный график был линейным в области содержания фосфора $(0 - 5) \cdot 10^{-3}\%$.

Широко используются модификации фосфомолибдатного метода для непрямого определения фосфора при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии. В этом случае получают комплекс фосфорномолибденовой кислоты, который выделяют либо осаждением, либо при помощи жидкостной экстракции. Содержание молибдена в комплексе измеряют по поглощению и рассчитывают соответствующую концентрацию фосфора. Измерены такие низкие концентрации фосфора, как $1 \cdot 10^{-6}\%$, в удобрениях, кормах, стали, горных породах, воде [25, 28, 33, 34].

Пламенно-фотометрический детектор для газовой хроматографии обеспечивает чувствительный и селективный способ обнаружения фосфора и его соединений на выходе хроматографической колонки. Этот детектор, использующий спектр излучения фосфора в воздушно-водородном пламени, описан в гл. 19.

ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Термин "эмиссионная спектроскопия" обычно применяется к спектрохимическому методу, использующему электрический разряд (дуговой или искровой) для возбуждения излучения образца. Видимое или ультрафиолетовое излучение разлагается призмой или дифракционной решеткой и детектируется фотографически или при помощи фотоумножителя. Излучение каждого элемента имеет характеристическую длину волны и интенсивность, пропорциональную концентрации этого элемента.

Эмиссионная спектроскопия – очень чувствительный метод, которым можно исследовать все металлы и многие неметаллы. Фосфор относится к тем неметаллам, которые можно определять спектрографически. Чаще всего для определения фосфора используют линии 2535,7 и 2553,6 Å.

Бедросян и др. [2] определяли до $2 \cdot 10^{-4}$% фосфора в различных биологических материалах, включая животные ткани, сыворотку крови, костные и растительные ткани. Причем фосфор был одним из более чем 60 исследуемых элементов; это и подчеркивает главное преимущество эмиссионной спектроскопии – возможность определения нескольких элементов одновременно. Другим преимуществом является быстрота определения. В этой работе использовались сравнительно небольшие образцы: 25 мг высушенного биологического материала смешивали с внутренним стандартом (окислами лютеция или иттрия) и графитом, гранулировали и помещали в чашечку графитового электрода. Максимальная чувствительность достигалась при экспозиции 20 с без предварительного сжигания. Спектры регистрировались на фотопластинке; для обработки полученных данных применялась электронно-вычислительная машина; точность определения была выше ± 15% присутствующего количества.

Методом эмиссионной спектроскопии можно анализировать образец почти любого вида. Например, при анализе сплавов сам образец обычно применяют в качестве одного или обоих электродов. Некоторые приемы позволяют анализировать жидкости и растворы. Для внесения жидкого образца в искровой разряд часто используют вращающийся диск. Такой метод применили Джонс и Уорнер [16] для определения фосфора и 15 других элементов в растительных тканях. Свежий растительный материал высушивали при 80°С, протирали через сито 20 меш, сжигали при 500°С и растворяли в кислоте. В качестве внутреннего стандарта добавляли литий, и раствор анализировался на спектрометре с непосредственным отсчетом.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИСКРОВЫМ ИСТОЧНИКОМ ИОНОВ

Вероятно, лучшим методом определения следов элементов является масс-спектрометрия с искровым источником ионов. Этот метод позволяет детектировать одновременно почти каждый элемент периодической системы с почти одинаковым пределом чувствительности (~10^{-6}%). (Исключение составляют водород, углерод, азот и кислород, предел обнаружения которых составляет 10^{-4}%.) Поскольку этот метод ранее использовался как побочный, опубликовано мало работ, посвященных анализу фосфора при помощи масс-спектрометра с искровым источником ионов. Однако в лабораториях, оборудованных масс-спектрометром, этот метод столь же пригоден для анализа фосфора, как и для большинства других элементов, Правда, из-за высокой стоимости этого оборудования (около 120 000 долл.) им располагают лишь 50—100 лабораторий [12].

Масс-спектрометр с искровым источником ионов содержит три важных компонента, общих для всех масс-спектрометров: источник ионов, анализатор, разделяющий ионы в соответствии с их отношением заряда к массе, и детектор ионов, регистрирующий положение и интенсивность пучка ионов. В масс-спектрометре с искровым источником используются импульсный высокочастотный искровой источник ионов, анализатор с двойной фокусировкой и фотографическая система регистрации. Чаще оказывается удобней электрическая система регистрации, особенно если необходимо определить несколько элементов. Электрическая регистрация имеет преимущества в точности, чувствительности и скорости определения, хотя уступает фотографической в универсальности.

Разработаны методики анализа этим методом твердых, жидких и порошкообразных веществ. Поскольку расход образца очень мал (примерно в 100 раз меньше, чем в случае эмиссионной спектроскопии), искровая масс-спектрометрия иногда используется для определения сравнительно высоких концентраций, когда имеющееся количество образца слишком мало для исследования другими методами. Этот метод оказался также полезным для микроанализа микроскопически неоднородных объектов. При этом он дополняет электронозондовый микроанализ, описанный выше. Ахерн [1] опубликовал подробный обзор по методу масс-спектрометрии с искровым источником ионов.

ФЛУОРИМЕТРИЯ

Если ион металла реагирует и с органическим лигандом, образуя флуоресцирующий комплекс, и с исследуемым анионом, концентрацию аниона можно измерить флуориметрически. Образуя комплекс с металлом, анион препятствует его реакции с органическим лигандом. В результате интенсивность флуоресценции уменьшается на величину, пропорциональную концентрации аниона. Измерения выполняют при помощи спектрофлуориметра или флуориметра с фильтрами.

Такой подход был использован Гийоном и Шульцом [13] для определения фосфата в колодезной и прудовой воде. Эти авторы разработали быстрые и простые методики измерения фосфатов при концентрации 10^{-7} – 10^{-2}%. Для определения концентрации фосфата в области 10^{-7}% использовалось взаимодействие фосфата с системой алюминий – морин. Для бо́льших концентраций применялась система олово – фловонол. Незначительные помехи легко устранялись. Средняя относительная ошибка составляла 1 – 5% для системы олово – флавонол и 2% для системы алюминий – морин.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ

Рентгеноструктурный анализ порошков – мощный аналитический метод, который можно применять для анализа кристаллических соединений фосфора. Каждый кристаллический порошок дает характеристическую картину дифракции рентгеновских лучей. Качественный анализ выполняется путем сравнения рентгенограммы исследуемого образца с рентгенограммой стандартов. Количественный анализ основан на пропорциональности интенсивности пиков концентрации исследуемого элемента. Этот метод в известном смысле противоположен эмиссионной спектроскопии, описанной выше. В эмиссионной спектроскопии кристалл с известными межплоскостными расстояниями используется для разложения и измерения излучения с неизвестной длиной волны, а в рентгеноструктурном методе рентгеновские лучи известной длины волны используются для измерения неизвестных межплоскостных расстояний. Эмиссионная спектроскопия – метод определения *элементов* в образце; рентгеноструктурный метод позволяет идентифицировать *кристаллические соединения*. Нередко это единственно приемлемый метод определения полиморфных структур или обнаружения соединения в присутствии других соединений тех же элементов. Рентгенограммы регистрируются фотографическими или электронными методами. Детали теории и принципа метода можно найти в книге [17] и других специальных изданиях.

Полный каталог стандартных данных приведен в "Powder Deffraction File" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, USA). Издание 1971 г. содержит более 21500 таблиц; в картотеку включены данные примерно для 1300 неорганических соединений фосфора и 270 фосфорорганических соединений. Данные приводятся в различных формах, облегчающих систематический поиск, включая магнитную ленту с программой поиска и согласования с компьютером; последнее особенно важно при идентификации компонентов сложных смесей.

Для применения этого метода образец должен быть в кристаллической форме; присутствующие аморфные фосфаты не регистрируются. Это обстоятельство, а также и другие ограничения сузили применение метода для количественного анализа. На интенсивность пиков может влиять размер частиц; кроме того, частицы должны быть беспорядочно ориентированы. Метод Мэбис и Куимби [21] представляет классический пример количественного рентгеноструктурного анализа порошков. Определялись три обычные формы триполифосфата натрия (безводные формы I, II и гексагидрат) и тетранатрийпирофосфат. В качестве внутреннего стандарта добавлялась окись магния; размер частиц и отсутствие предпочтительной ориентации контролировались. Среднее отклонение составляло 3 абс. %. Измерения интенсивности выполнены при помощи спектрометра. Метод широко применяется изготовителями и потребителями триполифосфата натрия.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная абсорбционная спектроскопия — эффективный метод анализа органических соединений и определения структуры — значительно менее пригоден в случае соединений фосфора. Неорганические фосфаты, как правило, не дают хороших ИК-спектров. В некоторых случаях, однако, спектры достаточно интенсивны и характеристичны для количественного анализа, особенно при сочетании с данными других методов, например эмиссионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Таблицы ИК-спектров 159 неорганических соединений, составленные Миллером и Уилкинсом [23], включают данные для 20 фосфатов. Образцы порошков обычно приготавливают в виде суспензий в тяжелом парафиновом масле или прессованных таблеток с бромидом калия.

В таблетках с KBr удачно проведен количественный анализ имеющихся в продаже смесей конденсированных фосфатов, содержащих I и II формы триполифосфата натрия, тетранатрийпирофосфат и триметафосфат натрия [8]. Точность результатов составляла ±5%,

что удовлетворительно согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Значение ИК-спектроскопии как количественного аналитического метода несколько снизилось частично вследствие присущих ему трудностей и частично вследствие появления более удобных методов количественного анализа, особенно газовой хроматографии [10].

Характеристические полосы в ИК-спектрах фосфорорганических соединений очень подробно изучены Томасом и Читенденом [5–7, 29–31].

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Последний метод этой группы – электронная спектроскопия – имеет большие возможности как в структурной, так и в аналитической химии и применим для определения почти всех элементов периодической системы. Он основан на измерении энергии связи электронов в молекулах по энергиям электронов, выбиваемых из молекул моноэнергетическим пучком рентгеновских лучей или фотонов. Термин "электронная спектроскопия" охватывает два близких метода: электронную спектроскопию для химического анализа, в которой источником ионизирующих фотонов является рентгеновское излучение высокой энергии, и фотоэлектронную спектроскопию, где используется пучок фотонов, например, от гелиевого разряда. В обоих методах измеряют близкие величины, хотя аппаратура, характер полученной информации и методики ее обработки несколько различаются.

Характер полученной информации сильно зависит от энергии источника ионизации. Так, рентгеновское излучение высокой энергии выбивает электроны с внутренних оболочек, что позволяет измерять их энергию связи. Фотоны меньших энергий (ближняя УФ-область) выбивают валентные электроны, позволяя определять потенциалы ионизации. Электронная спектроскопия дает качественную информацию о структуре, подобно ИК-спектроскопии и методу ЯМР. Количественные данные сопоставимы с данными рентгеновской флуоресценции.

Методом электронной спектроскопии исследовали твердые, жидкие и газообразные образцы. Для уменьшения давления паров жидкие образцы необходимо замораживать, что делает неэффективным применение этого метода для изучения растворов. Другое требование к образцу – устойчивость в условиях высокого вакуума. Поскольку фотоэлектроны не выбиваются с глубины более 100 Å, электронная спектроскопия в основном представляет метод поверхностного анализа. Получены спектры образцов весом всего 10^{-8} г.

Этот метод подробно описан в обзорах [3,14]; он был использован для измерения энергий связи 2*p*-электронов фосфора в 53 соединениях фосфора [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahearn A.J.*, Ed., Mass Spectrometric Analysis of Solids, Elsevier, Amsterdam, 1966.
2. *Bedrosian A.J., Skogerboe R.K., Morrison G.H.*, Anal. Chem., 40, 854, 1968.
3. *Betteridge D., Baker A.D.*, Anal. Chem., 42, 1, 43A, 1970.
4. *Birks L.S.*, X-Ray Spectrochemical Analysis, 2nd. ed., Interscience, New York, 111, 1969.
5. *Chittenden R.A., Thomas L.C.*, Spectrochim. Acta, 20, 1679, 1964.
6. *Chittenden R.A., Thomas L.C.*, Spectrochim. Acta, 21, 861, 1965.
7. *Chittenden R.A., Thomas L.C.*, Spectrochim. Acta, 22, 1449, 1966.
8. *Corbridge D.E.C., Lowe E.J.*, Anal. Chem., 27, 1383, 1955.
9. *Cowgill U.M.*, in Developments in Applied Spectroscopy, 5, *Pearson L.R., Grove E.L.*, Eds., Plenum Press, New York, 3, 1966.
10. *Ewing G.W.*, Intsrumental Methods of Chemical Analysis, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, Chapter 3, 1969.
11. *Fabbi B.P.*, Appl. Spectrosc., 25, 41, 1971.
12. *Fergason L.A.*, Monsanto Company, personal communication, 1971.
13. *Guyon J.C., Shults W.D.*, J. Am. Water Works Assoc., 61, 403, 1969.
14. *Hercules D.M.*, Anal. Chem., 42, 1, 20A, 1970.
15. *Johansson T.B., Akelsson R., Johansson S.A.E.*, Nucl. Instrum. Methods, 84, 141, 1970.
16. *Jones J.B., Warner M.H.*, in Developments in Applied Spectroscopy, 7A, *Grove E.L., Perkins A.J.*, Eds., Plenum Press, New York, 152, 1969.
17. *Kaelble E.F., Ed.*, Handbook of X-Rays, McGraw-Hill, New York, Part 2, 1967.
18. *Kaelble E.F., Ed.*, Handbook of X-Rays, McGraw-Hill, New York, Chapter 30, 1967.
19. *Libby R.A.*, Anal. Chem., 40, 1507, 1968.
20. *Luke C.L.*, Anal. Chim. Acta, 45, 365, 1969.
21. *Mabis A.J., Quimby O.T.*, Anal. Chem., 25, 1814, 1953.
22. *McKinney C.N., Rosenberg A.S.*, in Advances in X-Ray Analysis, 13, *Henke B.L., et al.*, Eds., Plenum Press, New York, 125, 1970.
23. *Miller F.A., Wilkins C.H.*, Anal. Chem., 24, 1253, 1952.
24. *Pelavin M., et al.*, J. Phys. Chem., 74, 1116, 1970.
25. *Ramakrishna T.V., Robinson J.W., West P.W.*, Anal. Chim. Acta, 45, 43, 1969.
26. *Sanyal R.M., Singhal K.C., Banerjee B.K.*, Technology, 5, 316, 1968.
27. *Singhal K.C., Banerji A.C., Banerjee B.K.*, Technology, 5, 117, 1968.
28. *Slavin W.*, Atomic Absorption Spectroscopy, Interscience, New York, 140, 1968.
29. *Thomas L.C., Chittenden R.A.*, Spectrochim. Acta, 20, 467, 1964.
30. *Thomas L.C., Chittenden R.A.*, Spectrochim. Acta, 20, 489, 1964.
31. *Thomas L.C., Chittenden R.A.*, Spectrochim. Acta, 21, 1905, 1965.
32. *Walitsky P.J., Hopkins R.H.*, Appl. Spectrosc., 23, 490, 1969.
33. *Zaugg W.S.*, At. Absorpt. Newslett., 6, 63, 1967.
34. *Zaugg W.S., Knox R.J.*, Anal. Chem., 38, 1759, 1966.

19

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Э.Ф. Кэлбл

"Монсанто компани", Сент-Луис, штат Миссури

Газовая хроматография играет важную роль в определении соединений фосфора (особенно фосфорорганических пестицидов) в окружающей среде. Для высокочувствительного определения низких концентраций разработаны специальные детекторы, отличающиеся не только высокой чувствительностью, но и селективностью. Эти детекторы кратко описаны в настоящей главе.

МИКРОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР

В этом детекторе [4] соединения фосфора, элюируемые из хроматографической колонки, восстанавливаются молекулярным водородом при 950°С до фосфина. Продукты восстановления направляются в ячейку для кулонометрического титрования, снабженную серебряными электродами, где фосфиды серебра осаждаются. Вызываемое этим нарушение баланса электрической цепи регистрируется микрокулонометром, причем количество серебра, эквивалентное осажденному, генерируется на аноде. Ток, необходимый для регенерации ионов серебра, регистрируется в виде хроматографических пиков.

Такая система детектирования сама по себе не является селективно чувствительной только к фосфору, поскольку продукты восстановления соединений, содержащих хлор или серу, также осаждают серебро. Поэтому пары восстановленных соединений пропускают через короткую хроматографическую колонку, заполненную окисью алюминия, которая связывает хлористый водород и сероводород, свободно пропуская фосфин. Такой детектор позволяет обнаружить менее 1 мкм фосфина.

ТЕРМОИОННЫЙ ДЕТЕКТОР

Термоионный детектор, представляющий собой модификацию хорошо известного пламенно-ионизационного детектора, чувствителен к субнанограммовым количествам фосфорорганических веществ.

Поскольку детектор также реагирует на соединения, содержащие галогены и азот, селективность к соединениям фосфора достигается применением соответствующего устройства и подбором рабочих параметров. Действие детектора основано на том, что фосфор увеличивает летучесть нагреваемого в водородном пламени щелочного металла и усиливает его ионизацию.

Кармен [5] описал детекторную систему, состоящую из двух пламен, расположенных друг над другом, между которыми помещена экранизирующая сетка, покрытая солью щелочного металла. Органические соединения сгорают в нижнем пламени, и продукты сгорания попадают на нагретую поверхность сетки. Верхнее пламя реагирует на щелочной металл, освобождаемый с экрана ионизирующим пламенем. Углеводороды, проходя через первое пламя, превращаются в двуокись углерода и воду, не детектируемые в верхнем пламени. Небольшие количества фосфора (а также галогенов или азота) в нижнем пламени вызывают увеличение ионизационного тока в верхнем пламени, благодаря чему и происходит селективное высокочувствительное детектирование этих элементов.

ПЛАМЕННЫЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР

Основными частями этого детектора являются водородное пламя, узкополосный интерференционный фильтр и фотоумножитель. Органические вещества, выходящие из колонки, сжигаются в пламени. Соединения фосфора излучают при этом свет с длиной волны 526 нм, который и регистрируется.

Предел обнаружения фосфора таким детектором достигает 10^{-12} г. Углеводороды и соединения, содержащие галогены, азот и кислород, практически не регистрируются в таком режиме. Детектор легко превращается в селективно чувствительный к сере путем установки фильтра на 394 нм или в обычный пламенно-ионизационный. К детектору придаются приспособления, которые позволяют одновременно наблюдать излучение фосфора и серы и регистрировать ионизационный ток. Таким образом, этот детектор, кроме высокой чувствительности и селективности, обладает и универсальностью.

Регистрируются все летучие соединения фосфора, включая свободный элемент. В несколько минут можно определить следы элементарного фосфора в воде, грязи, биологических образцах [1] и воздухе [2], если фосфор в подходящем растворителе ввести в газовый хроматограф, снабженный пламенным фотометрическим детектором.

Детектор этого типа позволяет определять следы неорганических фосфатов в водной среде [6]. Фосфат выделяют и концентрируют путем экстракции органическим раствором четвертичной аммониевой соли, после чего силилируют непосредственно в органическом экстракте и полученный продукт анализируют на газовом хроматографе. Таким путем можно обнаружить до $10^{-5}\%$ фосфата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Addison R.F., Ackman R.G.*, J. Chromatogr., **47**, 421, 1970.
2. *Bohl C.D., Kaelble E.F.*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1973.
3. *Brody S.S., Chaney J.E.*, J. Gas Chromatogr., **4**, 42, 1966.
4. *Burchfield H.P., et al.*, J. Gas Chromatogr., **3**, 28, 1965.
5. *Karmen A.*, J. Chromatogr. Sci., **7**, 541, 1969.
6. *Matthews D.R.*, Anal. Chem., **43**, 1582, 1971.

20

КРИТИКА РАБОТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТОВ В ЕСТЕСТВЕННЫХ ВОДОЕМАХ

У. Чемберлен

Университет штата Индиана

Дж. Шапиро

Университет штата Миннесота

Для определения концентрации неорганических фосфатов в растворах общепринят метод молибденовой сини, и по нему имеется обширная литература [24]. Появились многочисленные модификации метода (предложенного Осмондом в 1887 г.), являющегося основой почти всех рутинных определений фосфатов в естественных водоемах.

Метод молибденовой сини, по-видимому, вполне удовлетворителен, по крайней мере для определения стандартных неорганических фосфатов. Даже без проведения дополнительного концентрирования образцов только за счет тщательности измерений и применения длинного светового пути (до 15 см) можно достаточно точно определить концентрации фосфатных растворов, содержащих в 1 л всего 1 мкг $PO_4 \cdot P$. Если концентрировать продукт реакции – комплекс с фосфомолибденовой синью – путем экстракции его небольшим объемом подходящего органического растворителя, то чувствительность можно повысить еще больше.

С точки зрения простоты, чувствительности и воспроизводимости результатов вначале было мало причин сомневаться в надежности определений концентрации растворенных неорганических фосфатов в природных водах и, следовательно, количества фосфора, легко доступного организмам. Однако, по мнению некоторых авторов [26, 34], в кислой среде, необходимой для анализа, возможен частичный гидролиз природных фосфорорганических соединений, что может привести к завышению концентрации неорганических фосфатов в естественных водоемах при их определении методом молибденовой сини. В связи с этим Стрикленд и Парсонс [34] ввели термин "растворимый активный фосфор", определив его как фосфор фильтрата, полученного на миллипоровом фильтре НА, в течение 5 мин реагирующий с подкисленным молибдатом.

В последнее время предположение о том, что растворимый активный фосфор и растворенный неорганический фосфат не одно и то же,

получило существенное экспериментальное подтверждение, причем расхождение нередко было довольно значительным. Например, Джонс и Спенсер [18] очищали морскую воду от фосфата на колонках с ионообменной смолой амберлит IRA-400 и использовали ее в качестве контрольного раствора при анализах фосфатов. Они установили, что эта смола удаляет 98% добавленного растворимого неорганического фосфата из 0,55 М NaCl, содержащего 31 мкг $PO_4 \cdot P$/л и лишь 30% фосфата из морской воды, содержащей 15,5 мкг $PO_4 \cdot P$/л (в виде природного растворимого активного фосфата). Эти эксперименты и сходные результаты Риглера [29], полученные с тем же типом смолы с добавлением в фильтрованную озерную воду растворимого неорганического фосфата, меченного ^{32}P, показывают, что значительная часть растворимого активного фосфора (25–70%) не идентична растворенному неорганическому фосфату.

Из приведенных данных непосредственно не следует, что если ионообменная смола не способна удалить из раствора часть реагирующего с молибдатом вещества, то эта часть менее доступна организмам, чем растворенный неорганический фосфат. Однако такое заключение следует из некоторых биологических экспериментов. Так, Кюнцлер и Кетчум [19] выращивали *Phaeodactylum tricornutum* в морской воде, содержащей различные количества фосфата. Они сравнивали данные по содержанию растворенных неорганических фосфатов, полученные химическим анализом, с величинами, основанными на изменениях кажущегося равновесного распределения ^{32}P между взвешенными частицами и раствором. Рассчитанные величины содержания растворенного неорганического фосфата должны бы быть выше измеренных. Однако вопреки ожиданию во всех опытах (за единственным исключением) рассчитанные величины были на один-два порядка меньше измеренных. Отсюда авторы сделали вывод, что лишь небольшая часть реагирующего с молибдатом вещества присутствует в виде свободного растворенного фосфата.

Сходные результаты получены в кратких [29] и долговременных [4] исследованиях озерных вод. К свежевзятым пробам озерных вод добавляли меченный ^{32}P неорганический фосфат, который быстро удалялся из раствора. Причем уже через несколько минут 90% ^{32}P поглощалось микропланктоном. В течение следующих 2 – 24 ч не было обнаружено заметных изменений в распределении ^{32}P между микропланктоном и раствором. Это кажущееся равновесное распределение меченого фосфора позволяет судить об обмене фосфором между неорганическим фосфатом в растворе и по крайней мере частью фосфора

микропланктона [27]. Хотя величина обменивающейся части микропланктона неизвестна, следуя рассуждениям Кюнцлера и Кетчума [19], можно рассчитать минимальное количество фосфора микропланктона, участвующего в обмене:

$$\text{обменивающийся фосфор микропланктона} = \text{растворимый активный фосфор} \times \frac{^{32}\text{P микропланктона}}{^{32}\text{P раствора}}.$$

Найденная таким образом величина превышает не только измеренное количество фосфора микропланктона, но нередко даже полное содержание фосфора в пробе воды. Это противоречие легко разрешить, если вслед за авторами считать, что количество реагирующего с молибдатом вещества значительно выше истинного количества растворенного неорганического фосфата.

Для биологии представляет интерес то обстоятельство, что способность вещества реагировать с молибдатом не является указанием на его легкую доступность для организмов. Как показали радиобиологические исследования Риглера [28], концентрация растворенного неорганического фосфата в поверхностных слоях воды некоторых озер в 10—100 раз ниже, чем это следует из химических анализов, что согласуется с данными Кюнцлера и Кетчума для морской воды.

Таким образом, на основании химических и биологических данных можно достаточно обоснованно полагать, что не все реагирующее с молибдатом вещество природных вод является свободным фосфатным ионом, однако степень возможной ошибки не всегда ясна. В то время как опыты с ионообменными смолами указывают на то, что 30—75% реагирующего с молибдатом вещества может быть свободным ортофосфат-ионом, результаты биологических исследований позволяют заключить, что свободный фосфат-ион присутствует только в виде следов, т.е. образование практически всего окрашенного молибденового комплекса связано с наличием других веществ.

Поскольку правильная интерпретация результатов анализа на содержание растворимого активного фосфора решающим образом влияет на информативность таких измерений, необходимо рассмотреть причины указанных расхождений и выяснить, что же, собственно, измеряется методом молибденовой сини.

ЭФФЕКТ СРЕДЫ

Одним из факторов, объясняющим кажущуюся неточность метода молибденовой сини, может быть "эффект среды". Имеется в виду, что в отсутствие веществ, способных к комплексообразованию с

молибдатом и образованию восстанавливающихся соединений, в природной воде реагенты образуют окрашенные соединения, в то время как в дистиллированной этого не происходит, что связано с различием ионной среды. Как показано Шитке [32], величину такой ошибки трудно установить, причем не помогает ни метод добавления стандартов [6], ни метод последовательных разведений [12], обычно используемые для получения калибровочных кривых при колориметрическом анализе. Ниже, однако, приводятся соображения, по которым ошибка, вызванная эффектом среды, вряд ли может объяснить неточности, связанные с применением метода молибденовой сини, за исключением случаев явных ошибок [18].

В нашем исследовании вод из озер штата Миннесота [5] для определения растворенных фосфатов применялись три методики. В двух из них — методики Харви и "6-секундная" — реакции комплексообразования и стадию восстановления проводили в пробе воды без всякой обработки; по третьей методике — экстракционной — комплекс экстрагировали органическим растворителем, экстракт промывали разбавленной соляной кислотой и только после этого комплекс восстанавливали. Для семи озер, где концентрации мышьяка были не столь высоки, чтобы существенно влиять на сравнение результатов по указанным трем методикам, результаты экстракционного метода были в среднем на 0,7% выше данных метода Харви и на 7% больше результатов 6-секундного метода. Если учесть, что при экстракции и промывке из органического экстракта удаляются как непрореагировавший молибдат, так и молибденмышьяковая кислота (вещество, сходное по реакционной способности с 12-полифосфомолибденовой кислотой), то можно бы ожидать, что при проведении экстракционной методики помехи будут сведены к минимуму. Следовательно, если бы эффект среды обусловливал значительную долю окраски, возникающей в пробах озерных вод, то экстракционный метод давал бы значения ниже полученных прямыми анализами, однако этого не произошло. Возможно, что эффективность экстракции 12-полифосфомолибденовой кислоты из озерных вод выше, чем из дистиллированной, но мы этого не обнаружили. Более того, несмотря на значительное разнообразие химического состава воды различных озер, все три метода показали одинаковую чувствительность при анализе как озерных проб, так и стандартных образцов дистиллированной воды с добавками известных количеств фосфата.

Хотя эти наблюдения не доказывают отсутствие ошибки из-за влияния среды, они все же указывают на то, что различия ионной среды вряд ли могут объяснить расхождения данных, полученных методом молибденовой сини.

АРСЕНАТ

Вплоть до последнего времени арсенат не считали серьезным источником помех при анализе фосфатов в пресноводных источниках, однако это предположение, по-видимому, не верно. В шести изученных нами озерах штата Миннесоты концентрация мышьяка достигала в среднем 144 мкг AsO_4/л (от 64 до 224 мкг AsO_4/л). Измерения проводились с помощью диэтилдитиокарбамата серебра [37]. Высокие концентрации мышьяка найдены в водоемах штата Канзас [2]. В водах озер штата Миннесота, судя по значительному завышению полученных величин при анализе методом Харви и 6-секундным методом, чувствительными к арсенату, мышьяк присутствовал в растворе именно в виде арсената.

Несомненно, что указанные концентрации значительно выше нормы и должны, скорее всего, быть приписаны деятельности человека [31]. В связи с широким использованием пестицидов и гербицидов, содержащих мышьяк, необходим специальный анализ на присутствие этих веществ. В случае высокого содержания арсената необходимо использовать специальные методы анализа фосфатов.

К счастью, существует много нечувствительных к арсенату экстракционных методик [23, 33, 35, 5]; выбор одной из них зависит от обстоятельств. В первых двух [23, 33] и последней [5] методиках используется один и тот же органический растворитель – изобутиловый спирт; однако, в то время как мы рекомендуем восстановление после экстракции, другие авторы предлагают проводить экстракцию после восстановления. Это обстоятельство, а также наличие стадии промывки кислотой, которой нет в других методиках, возможно, приводит к уменьшению мешающего действия арсената.

К сожалению, нельзя сравнить наш метод и метод Сугавары и Канамори [35], поскольку, согласно нашим данным, использованная этими авторами смесь *н*-бутанол – хлороформ дает довольно устойчивую эмульсию с водой из многих озер, т.е. не обеспечивает быстрого и чистого разделения водной и органической фаз.

ГИДРОЛИЗ

Уже давно предполагалось, что гидролиз фосфорорганических соединений является возможным источником ошибок в методе молибденовой сини, причем был сделан ряд попыток обойти эту трудность. Например, еще в 1925 г. Фиске и Суббароу пытались избежать гидролиза за счет быстроты операций. Такой подход использовали многие

показывают, что для свободной от арсената профильтрованной воды 6-секундный метод дает несколько меньшие цифры, чем наша экстракционная методика и метод Харви, откуда можно заключить, что по крайней мере часть любого нестабильного к кислоте неорганического фосфата не успевает за короткое время прореагировать с кислотой. В таком случае для уменьшения мешающего действия гидролиза можно применить быстродействующую методику Джавье и др. [17], где время реакции исчисляется миллисекундами. Как уже указывалось, это 100—1000-кратное ускорение анализа требует применения сложного оборудования.

Однако трудно сказать, что дало бы такое усложнение методики, поскольку до сих пор не ясны ни количественное значение, ни биологическая доступность связанного неорганического фосфата. Как отмечал Риглер [29], пока нет оснований отвергать гипотезу о том, что растворимый активный фосфор эквивалентен биологически доступному фосфору. Это как будто подтверждается нашими данными по доступности фосфора в озерах штата Миннесота. Мы нашли, что в воде с содержанием растворимого активного фосфата 0,50 — 30 мкг $PO_4 \cdot P$/л (измерено по 30-секундной экстракционной методике) фактически весь фосфор за 1 ч усваивается испытывающими недостаток в фосфоре водорослями *Microcystis aeruginosa*. По-видимому, свободный ортофосфатный ион усваивается быстрее растворимого активного фосфора. Если фосфор, в течение 1 ч поглощаемый организмами, принять за биологически доступный, то можно считать, что "биологически доступный фосфор" в свободной от арсенатов воде можно измерять одним из достаточно быстрых методов (например, 10-секундным), используемых для определения растворимого активного фосфата. Особенно это относится к неотфильтрованным образцам. Для неотфильтрованной пробы слегка взмученной воды озера Седар-Крик в штате Миннесота Шапиро (неопубликованные данные) нашел, что количество растворенного фосфата росло при экспозиции в кислых условиях. В этом случае фильтрование помогает слабо (табл. 1). В одном из экспериментов в отфильтрованную на НА-миллипоровом фильтре пробу воды помещали на 3 ч водоросли *Microcystis*, лишенные фосфорного питания. При этом концентрация фосфата, измеренная 6-секундным методом, падала до 0, но содержание фосфора, измеренное химически, за период 6 — 60 с оставалось на уровне 9,4 мкг $PO_4 \cdot P$/л, что составляет около 75% величины (12,6 мкг/л), найденной в контрольном опыте без водорослей. Таким образом, 6-секундный фосфат соответствует биологически доступному или по крайней мере немедленно

поглощаемому фосфору при значительно меньшем поглощении 60-секундного фосфора.

Ясно, что фактор времени должен учитываться при рассмотрении биологической доступности фосфора. Исследования Фитцджеральда и Нельсона [11], а также Кюнцлера [20] по фосфатазе и способности водорослей поглощать фосфорорганические соединения показывают, что любая попытка рассмотрения вопроса о биологической доступности фосфора без учета фактора времени несостоятельна.

Таблица 1

Концентрации растворенного ортофосфата в мкг PO_4 · Р/л в воде озера Седар-Крик, определенные при различном времени экспозиции в кислой среде [а]

Предварительная обработка	Время					
	6 с	12 с	30 с	1 мин	8 мин	16 мин
Без обработки	13,0	16,2	28,4	> 45	> 45	> 45
Фильтрование на бумаге	10,8	14,8	26,4	38,0	> 45	> 45
Фильтрование на миллипоре НА	12,0	14,6	21,0	24,6	26,5	26,5

[а] Определение проводилось по 6-секундному методу.

Очевидно, указанные выше трудности нужно учитывать при измерении концентрации растворенного неорганического фосфора и находить возможности обойти эти трудности. Для анализа поверхностных слоев озерных вод мы рекомендуем наш 6-секундный метод, если точно известно отсутствие мышьяка, или достаточно быстрый (например, 10-секундный) экстракционный метод для тех проб, в которых может быть мышьяк; все определения необходимо проводить в воде, отфильтрованной на фильтре с размером пор 0,45 мкм. Только таким путем можно получить сходящиеся данные для растворимого активного фосфора и растворенного неорганического фосфора, и только тогда могут оказаться не лишенными смысла определения концентрации фосфата.

БЛАГОДАРНОСТИ

Финансовая поддержка на различных стадиях этого исследования была получена от Комиссии по водным ресурсам штата Миннесота, Федерального управления по изучению водных ресурсов, Федеральной

администрации по охране вод от загрязнения и Национального научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. American Public Health Association, Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water, 12th ed., American Public Health Association, New York, 769, 1965.
2. *Angino E.E., Magnuson L.M., Waugh T.C., Galle O.K., Bredfeldt J.*, "Arsenic in Detergents, Possible Danger and Pollution Hazard", Science, 168, 389–390, 1970.
3. *Berenblum J., Chain E.*,"Studies on the Colorimetric Determination of Phosphate", Biochem. J., 32, 286, 1938.
4. *Chamberlain W.M.*, "A Preliminary Study of the Nature and Importance of Soluble Organic Phosphorus in the Phosphorus Cycle of Lakes", Ph. D. Thesis, University of Toronto, Canada, 231, 1968.
5. *Chamberlain W.M., Shapiro J.*, "On the Biological Significance of Phosphate Analysis; Comparison of Standard and New Methods with a Bioassay", Limnol. Oeeanogr., 14, 912–927, 1968.
6. *Chow T.J., Thompson T.G.*, "Flame Photometric Determination of Calcium in Sea Water and Marine Organisms", Anal. Chem., 27, 910–913, 1955.
7. *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, "Methods in Enzymology", 3, Academic Press, New York, 1145, 1957.
8. *Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, "A Mechanistic Investigation of Molybdenum Blue Method for Determination of Phosphate", Anal. Chem., 39, 1084–1093, 1967.
9. *Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, "Determination of Inorganic Phosphate in the Presence of Adenosine Triphosphate by the Automic Reaction Rate Method", Anal. Chem., 40, 1901–1902, 1968.
10. *Einsele W.*, „Uber chemische und kolloidchemische Vorgange in Eisen-Phosphat-Systemen unter limnochemischen und limnogeologischen Gesichtspunkten", Arch. Hydrobiol., 33, 361–367, 1938.
11. *Fitzgerald G.P., Nelson T.C.*, "Extractive and Enzymatic Analysis for Limiting or Surplus Phosphorus in Algae", J. Phycol., 2, 32–37, 1966.
12. *Gilbert P.T., Jr.*, "Determination of Cadmium by Flame Photometry", Anal. Chem., 31, 110–114, 1959.
13. *Golterman H.L., Wurtz I.M.*, "A Sensitive Rapid Determination of Inorganic Phosphate in Presence of Labile Phosphate Esters", Anal. Chim. Acta, 25, 295–297, 1961.
14. *Hillman H., Henry S.*, "The Measurement of Low Concentrations of Inorganic Phosphate, Technicon Symposium on Automation in Analytical Chemistry", 183–185, 1967.
15. *Hutchinson G.E.*, "Limnological Studies in Connecticut: IV. Mechanisms of Intermediary Metabolism in Stratified Lakes", Ecol. Monogr., 11, 21–60, 1941.
16. *Ishiwatari R.*, "An Estimation of the Aromaticity of a Lake Sediment Humic Acid by Air Oxidation and Evaluation of It", Soil Sci., 53–57, 107, 1969.
17. *Javier A.C., Crouch S.R., Malmstadt H.V.*, "An Automated Fast Reaction-Rate System for Quantitative Phosphate Determinations in the Millisecond Range", Anal. Chem., 41, 239–243, 1969.

18. *Jones P.G.W., Spencer C.P.*, "Comparison of Several Methods of Determining Inorganic Phosphate in Sea Water", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **43**, 251–273, 1963.
19. *Kuenzler E.J., Ketchum B.H.*, "Rate of Phosphoris Uptake by Phaeodactylum tricornutum", Biol. Bull., **123**, 134–145, 1962.
20. *Kuenzler E.J.*, "Dissolved Organic Phosphorus Excretion by Marine Phytoplankton", J. Phycol., **6**, 7–13, 1970.
21. *Levesque M., Schnitzer M.*, "Organo-Metallic Interactions in Soils: 6. Preparation and Properties of Fulvic Acid – Metal Phosphates", Soil Sci., **103**, 183–190, 1967.
22. *Menar A.B., Jenkins D.*, "Fate of Phosphorus in Waste Treatment Process: Enhanced Removal of Phosphate by Activated Sludge", Environ. Sci. Technol., 4, 115–1121, 1970.
23. *Murphy J., Riley J.P.*, "A Single-Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters", Anal. Chem. Acta, **27**, 31–36, 1962.
24. *Olson S.*, "Recent Trends in the Determination of Orthophosphate in Water", in Chemical Environment in the Aquatic Habitat, *Golterman H.L., Clymo R.S.*, Eds., N.V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij. Amsterdam. 63–105, 1967.
25. *Osmond F.*, "Sur une reaction pouvant servir on dosage colorimetrique du phospore dans les fontes, les aciers", Bull. Soc. Chem. Paris, **47**, 745–748, 1887.
26. *Rigler F.H.*, "The Circulation of Phosphorus in Lake Water", Ph. D. Thesis, University of Toronto, Canada, 117, 1954.
27. *Rigler F.H.*, "A Tracer Study of the Phosphorus Cycle in Lakewater", Ecol., **37**, 550–562, 1956.
28. *Rigler F.H.*, "Radiobiological Analysis of Inorganic Phosphorus in Lakewater", Verh. Int. Verein. Limnol., **16**, 465–470, 1966.
29. *Rigler F.H.*, "Further Observations Inconsistent with the Hypothesis that the Molybdenum Blue Method Measures Orthophosphate in Lake Water", Limnol. Oceanogr., **13**, 7–13, 1968.
30. *Shapiro J.*, "Iron in Natural Waters, Its Characteristics and Biological Availability as Determined with the Ferrigram", Int. Verein. Theor. Angew. Limnol., **17**, 456–466, 1969.
31. *Shapiro J.*, "Arsenic and Phosphate: Measured by Various Techniques", Science, **171**, 234, 1971.
32. *Shatkay A.*, "Photometric Determination of Substances in Presence of Strongly Interfering Unknown Media", Anal. Chem., **40**, 2097–2106, 1968.
33. *Stephens K.*, "Determination of Low Phosphate Consentrations in Lake and Marine Waters", Limnol. Oceanogr., 8, 361–362, 1963.
34. *Strickland J.D.H., Parsons T.R.*, "A Manual of Seawater Analysis", Bull. Fish. Res. Board Can., **125**, 1–185, 1960.
35. *Sugawara K., Kanamori S.*, "The Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Arsenate and Arsenite in Natural Waters with Special Reference to Phosphate Determination", Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1358–1363, 1964.
36. *Weil-Malherbe H., Green R.H.*, "The Catalytic Effect of Molybdate on the Hydrolysis of Organic Phosphate Bonds", Biochem. J., **49**, 286–292, 1951.
37. *Whitnack G.C., Martens H.H.*, "Arsenic in Potable Desert Groundwater, An Analysis Problem", Science, **171**, 383–385, 1971.

21

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ФОСФОРА

Р.А. Кимерл

"Монсанто Компани", Сент-Луис, штат Миссури

У. Рори

Лаборатория индустриальных исследований, Сент-Луис, штат Миссури

Стремление качественно и количественно изучить химический состав среды, окружающей человека, очевидно, приводит к поискам наилучших методов химических анализов. Потребность в простых и точных методах определения фосфора при содержании нескольких миллиардных долей особенно актуальна при решении современных проблем эвтрофикации загрязненных вод.

Фосфорные соединения входят в состав морских водорослей, и их значение при очень низких содержаниях усиленно изучается. Поэтому в этой главе предложен обзор части соответствующей литературы по методике определения низких содержаний фосфора в связи: а) с принятой методикой в лимнологии, океанографии и санитарном строительстве; б) с новыми методами анализов в других областях наук; в) с вопросом о том, какие именно фосфорные соединения фактически определяются независимо от используемой методики. Мы надеемся, что читатель сможет решить некоторые проблемы, присущие принятому им методу, или сумеет выбрать более подходящий для него метод.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Риман и Бьюкенкамп [44] рассмотрели ряд методов анализов, применяемых в различных областях. Сюда входят: весовой, титриметрический, фотометрический, спектрофотометрический, хроматографический и радиоактивационный методы анализа. Рассмотрение работ, посвященных определению фосфора в области содержаний порядка 10^{-7}%, показывает, что среди всех методов преобладал спектрофотометрический метод молибденовой сини, особенно до конца 60-х годов. В связи с этим любая дискуссия на эту тему должна включать обзор методов определения фосфора с помощью молибденовой сини.

Метод молибденовой сини опубликован Осмондом в 1887 г. [42]. С тех пор этот метод принят как более или менее "стандартный" при

анализе фосфора в любой области науки, где его необходимо регулярно определять. Разнообразие применения привело к появлению множества работ, авторы которых сообщали об усовершенствовании метода применительно к их конкретным задачам. Это обстоятельство делает полный обзор методов невозможным. Поэтому мы ограничимся здесь обсуждением только тех статей, которые касаются методов определения низких содержаний фосфора. Соответствующая литература связана в основном с химией воды.

Метод молибденовой сини основан на реакции кислого раствора молибдата аммония с ионами ортофосфата, приводящей к образованию комплексной фосфорномолибденовой кислоты. Фосфорномолибденовая кислота может быть восстановлена до молибденового синего непосредственно в водном растворе [2–5, 11, 13, 14, 30, 40] или после экстракции соответствующим растворителем [2, 3, 6, 18, 25, 26, 36, 43, 48, 49, 51, 54]. Во многих работах обсуждаются кислотность, концентрация реагентов и различные типы восстановителей.

Одним из наиболее широко распространенных является метод, разработанный Мэрфи и Райли [40] для анализа морской воды. Они сообщили об использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя; при добавлении сурьмы через 10 мин образуется синий молибденовый комплекс, устойчивый в течение 24 ч. Этот метод имеет преимущества для анализа океанической воды, будучи менее чувствительным к "солевой" ошибке, которая особенно велика при использовании хлорида олова в качестве восстановителя. Помехи от арсената сказываются лишь при концентрациях, существенно больших, чем присутствуют обычно в морской воде. Авторы считали метод свободным от помех, связанных с гидролизом фосфорорганических соединений, но допускали, что присутствие очень лабильных фосфорных соединений может привести к завышению результата анализа на содержание ортофосфата. Помехи от силикатов не исследовались.

Эдвардс и др. [13] модифицировали метод Мэрфи и Райли, чтобы расширить обнаружимые концентрации фосфата. Они исследовали также помехи от трех гидролизующихся конденсированных фосфатов. Через 10 мин развития окраски ошибка, связанная с присутствием триполифосфата натрия, тетранатрийпирофосфата и гексаметафосфата натрия при концентрации 1 мг/л по фосфору, составляла 2,5, 1,7 и 1,9% соответственно. Ортофосфат определяли также в смеси ортофосфата (1 мг/л) и пирофосфата (1 мг/л). Результат определения ортофосфата составлял 1.03 мг/л по фосфору, т.е. ошибка составляла 30 мкг Р на 1 л. Арсенат в концентрации 0,10 мг/л мешал определению фосфата. Влияние силикатов не исследовано.

Стриклэнд и Парсонс [50] рекомендовали использование метода Мэрфи – Райли [40]. Они считают, что этот метод "превосходит другие методы по простоте анализа и скорости, что является основным при анализах морской воды в морских экспедициях". Они также рекомендовали метод определения низких содержаний в олиготрофных водах, включающий метод Мэрфи – Райли с экстракцией, предложенный Проктором и Худом [43], а также Стефенсом [49].

Харвуд и др. [23] дали обзор методов анализа фосфатов, подчеркнув возможность расширения линейного диапазона измерения концентраций в методах Мэрфи – Райли [40] и Эдвардса и др. [13]. Предпочтение было отдано методу Мэрфи – Райли с рассмотрением возможных помех. Ошибка, связанная с примесью гексаметафосфата натрия, составляет 2%, что согласуется с данными (1,9%) Эдвардса и др. [13]. Помехи от некоторых фосфорорганических соединений привели к ошибке 10% для наиболее лабильных и 0,1% для наименее лабильных соединений. Харвуд и др. [23] заключили, что влияние этих помех зависит от отношения концентрации лабильных соединений фосфора и ортофосфата, так что применимость метода к анализу следов ортофосфата ограничивается концентрациями лабильных фосфорных соединений. Харвуд и др. [23], кроме того, продлили время реакции с 10 до 30 мин в зимнее время в связи с выраженным влиянием температуры на скорость цветового проявления. Помехи от арсенатов и силикатов не были исследованы.

Джонс и Спенсер [29] нашли, что при ортофосфатном анализе биологически активных вод должен происходить гидролиз растворенных фосфорорганических соединений.

Чемберлен и Шапиро [8] в попытке определить значение фосфатного анализа для биологических объектов изучили новые методы, учитывающие проблему гидролиза лабильных фосфорных соединений и помехи от арсенатов. Они заключили, что их 6-секундный метод позволяет не учитывать помехи от лабильных фосфорных соединений в связи со временем, недостаточным для гидролиза. Они также предположили, что метод был менее чувствителен к помехам от арсенатов в связи с тем, что скорость образования или восстановления (или то и другое вместе) фосфорномолибденовой кислоты больше, чем у молибденомышьяковой кислоты. Чемберлен и Шапиро [8] не рассмотрели влияния силикатов в их 6-секундном методе.

Первоначальные исследования по экстракции гетерополикислот были проведены химиками и биохимиками [6, 12, 18, 36, 38, 54] и позднее гидрохимиками [3, 8, 43, 48, 49, 51]. Метод с использованием

изобутилового спирта для экстракции фосфорномолибденовой кислоты для анализа на фосфат были впервые разработаны Беренблюмом и Чейном [6]. Они заявили, что метод полностью свободен от влияния помех и нечувствителен к небольшим изменениям в кислотности и концентрации реагентов. Мартин и Доти [36] усовершенствовали методику селективной экстракции, используя смесь бензола и изобутилового спирта в соотношении 1 : 1. Это сократило количество промываний до одного и время встряхивания до 15 с. Гинг [18], изучая процессы, экстракции, оценил цветовую стабильность некоторых восстановителей и нашел, что лучшим является 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота. Он указал, что исследованные им лабильные фосфорные соединения не мешают, потому что молибдат или молибденовая кислота удаляются после кратковременного взаимодействия с пробой. Экстракция имеет то преимущество, что она предотвращает помехи от факторов, замедляющих развитие окраски. Мешающие ионы отделяют экстракцией до добавления восстановителя.

После изучения методов анализа фосфатов в поверхностных водах в работе [3] был рекомендован метод экстракции по Мартину и Доти [36]. Они заключили, что уменьшенное до 15 с время взаимодействия молибденовой кислоты с пробой исключает гидролиз конденсированных фосфатов. Сообщалось, что метод экстракции устраняет помехи от других ионов. Шапиро и др. [47] разработали вариант метода экстракции по Стефенсу [49]; они сообщали, что в их новом методе арсенатные помехи исключаются вторым промыванием 100 мл 0,5 н. HCl (насыщенной изобутиловым спиртом), в результате чего удаляется излишек молибдата. Они также предполагали, что их метод экстракции не чувствителен к помехам от лабильных фосфорных соединений, как метод Стефенса, потому что время воздействия реагентов на образец было гораздо меньше. Чемберлен и Шапиро [8] установили, что фосфаты, определенные методом экстракции, подобны биологически доступным фосфатам, определенным методом биопроб.

В поисках спектрофотометрического метода определения субмикроколичеств ортофосфата в естественных водах Сугавара и Канамори [51] использовали смесь *н*-бутанол – хлороформ в качестве экстрагирующего растворителя. Экстрагированный фосфомолибдат был затем разложен и освобожденный молибден спектрофотометрически определен в виде комплекса с тиоцианатом; таким образом был расширен предел определения до 0,02 мкг/250 мл пробы с ошибкой 5%. При использовании смеси *н*-бутанол – хлороформ в качестве растворителя не было обнаружено значительных помех от 32 исследованных ионов.

Многие другие авторы решили проблему помех от кремния, мышьяка и германия при анализе фосфатов с помощью метода молибденовой сини, разработав методику без экстракции [35, 53, 7, 28]. Левин и др. [35] описали метод, в котором фосфат осаждают гидроокисью алюминия, центрифугируют и обрабатывают смесью кислот, чтобы удалить любые соосажденные примеси кремния, мышьяка или германия. Точность их метода была доказана прекрасным выходом фосфора, добавленного к морской воде, содержащей 1,7 γ P_2O_5, даже в присутствии 0,01 – 1,00 мг As_2O_5, SiO_2 и GeO_2.

Ван Шувенбург и Валинга [53] использовали в качестве восстановителя метабисульфит натрия и тиосульфат натрия в методе Мэрфи – Райли, чтобы предотвратить помехи от мышьяка. Подобный метод был предложен Джонсоном [28]; арсенат определялся по разнице в поглощении между восстановленной и невосстановленной пробами. Кемпбел и Томас [7] подсчитали помехи от кремния при анализе фосфатов; определив и окись кремния, и фосфаты в одной пробе, они затем полностью разрушали фосфорномолибденовый комплекс щавелевой кислотой (50 г/л), а кремнемолибденовый комплекс восстанавливали и определяли при 815 нм. Правильное значение растворимого Р определяли по разности. Предел определения фосфора составлял несколько микрограммов на литр.

В литературе можно найти лишь несколько других методов, отличных от метода молибденовой сини, для области концентраций $10^{-7}\%$. Мэтхьюз и Дин [37] сообщили об использовании газовой хроматографии для определения следов фосфатов в водных средах. Они использовали некоторые методы, развитые в газохроматографическом анализе нуклеиновых кислот и фосфорорганических пестицидов. Фосфаты были концентрированы в 50 раз с помощью экстракции четвертичными солями аммония в смеси толуола и октанола. Переведение в органическую фазу было достигнуто с помощью смеси N,O-*бис*-(ТМС)-трифтороацетамид – 1% триметилхлорсилана. Органический раствор впрыскивали в газовый хроматограф, снабженный пламенно-фотометрическим детектором с селективной чувствительностью к фосфору. Были получены количественные результаты в области $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}\%$ фосфора. Вайман [55] сообщил о нейтронно-активационном анализе фосфора в воде. Уровень определения составлял $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}\%$. Гайон и Шульц [19] разработали быстрый и простой флуориметрический метод анализа фосфатов. Метод основан на флуоресценции металлического комплекса с органическим лигандом. Однако в присутствии определенного аниона (фосфата) формируется

фосфатнометаллический комплекс. Это приводит к уменьшению флуоресценции пропорционально концентрации аниона. Авторы этого метода обсудили методы устранения помех и отметили хороший уровень чувствительности – ниже $1 \cdot 10^{-5}$%.

Ряд методов частично основан на реакции ионов фосфата и молибдата. Атомная абсорбционная спектроскопия [56] была использована для определения молибдена при восстановлении фосфорномолибденовой кислоты. Аллен и Хан [1], а также Хан и Шмит [20] использовали активационный анализ для подсчета активности вольфрама-185, входящего в комплекс фосфорномолибденовой кислоты.

Фосфор встречается в окружающей среде в различных формах. Для различения этих форм при анализе многие авторы представили разнообразные схемы, основанные на различиях в химических свойствах и физическом состоянии фосфатов, входящих в пробу [2, 41, 50]. Большинство методов определения следов фосфора основано на определении фосфора в виде ортофосфатов. Конденсированные и органические фосфаты определяются после того, как образец подвергнут различным степеням гидролиза или окисления [2, 10, 16, 21, 22, 27, 34, 46]. Если при дигерировании используется перекись водорода, нужно следить за тем, чтобы H_2O_2 была свободна от фосфора, так как при производстве перекиси водорода иногда используют фосфорные соединения в качестве стабилизаторов [33].

Ольсен [41] рассмотрел проблемы разделения и определения фосфора в жидком, коллоидном и твердом состоянии. В "Standard Methods" [2] рекомендовано использование мембранного фильтра толщиной 0,45 мкм для разделения пробы на "раствор" и нерастворенные частицы. Однако Ольсен [41] нашел, что одна только мембранная фильтрация приводит к разделению на жидкую и твердую фазы, но с неопределенным количеством коллоидного фосфора. Он утверждал, что едва ли какие-либо из опубликованных данных по растворенным ортофосфатам действительно относятся к растворенным ортофосфатам. Единственным удовлетворительным методом для достижения абсолютного разделения растворенных и коллоидных фракций был метод ультрафильтрации в водном образце. Ольсен далее указал, что анализы на полное количество фосфатов являются единственными анализами, которые могут быть и были удовлетворительно выполнены с тех пор, как началось определение фосфатов в водах. Все другие формы фосфора (орто, поли и остальные), встречающиеся в растворенной, коллоидной и твердой фазах, не могут быть точно измерены вследствие отсутствия надежной методики разделения. Те формы, которые могут

быть определены, не представляют большого интереса. Ольсен высказал мнение, что лимнологическое исследование фосфатов не будет улучшено, пока ультрафильтрационный метод или метод центрифугирования не будет общепринятым для определения коллоидной фракции в водных образцах.

Соединения фосфора могут быть успешно разделены путем использования тонкослойной и бумажной хроматографии [9, 31, 52]. Карл-Крупа [31] показал, что метод бумажной хроматографии может быть успешно использован для разделения различных форм конденсированных фосфатов. После разделения фосфатных компонентов окрашенные места были вырезаны, подвергнуты экстракции и фосфаты были количественно определены методом Мартина и Доти [36]. Было сообщено, что уровень определения составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$. Клесцери и Ли [9] сообщили об использовании метода тонкослойной хроматографии для разделения орто- и пирофосфатов. Количественные определения фосфатов проведены не были. Танцер и др. [52] использовали ионообменную тонкослойную хроматографию для разделения некоторых линейных и циклических фосфатов. Была также подсчитана приблизительная длина цепей.

Большое внимание было уделено проблеме обращения с образцами перед анализом и тем изменениям, которым могут подвергнуться фосфаты. Карл-Крупа и др. [32], а также Клесцери и Ли [10] показали, что конденсированные и фосфорорганические соединения могут подвергаться гидролитическому и ферментативному расщеплению. Лучший способ обойти эти трудности – провести анализ непосредственно после взятия пробы [39]. Если образцы надо сохранить, их следует сначала профильтровать [15], а затем обработать хлороформом [17]. Не рекомендуется употреблять полиэтиленовые сосуды, потому что они адсорбируют фосфат-ионы [39].

ОБСУЖДЕНИЕ

Из многочисленных и разнообразных вариантов анализа, основанных на методе молибденовой сини, больше всего, вероятно, используется метод Мэрфи и Райли [40] как быстрый и простой в исполнении. Однако обзор литературы показывает, что этот метод подвержен помехам от лабильных фосфорных соединений и арсенатов. Мы видим, таким образом, что этот метод не является универсально применимым для всех вод США. Это особенно верно при низком содержании фосфора и в случае возможного присутствия в водной пробе лабильных фосфорных соединений и (или) арсенатов в значительных

количествах. Шапиро [48] недавно обратил внимание на то, что в некоторых озерах штата Миннесота содержание фосфора достигает 224 мкг/л, предполагая таким образом, что многие из собранных данных по фосфору могут быть ошибочно высокими. Наш опыт работы с методом Мэрфи и Райли [40] и подобными методами, в которых синий молибденовый комплекс используется в водной фазе без экстракции, привел нас к убеждению, что этих методов следует избегать, если существуют помехи или концентрация ортофосфата невысока по сравнению с концентрацией мешающих ионов.

Из литературы представляется очевидным, что в присутствии постоянно мешающих ионов лучшим методом анализа фосфора является метод экстракции. Хотя он требует больше времени и больше стеклянной аппаратуры, чем прямые методы, точность результатов оправдывает усилия. Сравнивая различные данные, Шапиро и др. [47] показали, что селективная экстракция фосфорномолибденовой кислоты с последующим восстановлением до появления синего цвета приводит к сильно заниженным результатам по сравнению с методом цветного проявления в водной фазе. Различия были отнесены за счет помех арсенатов.

По-видимому, 6-секундный метод без экстракции Шапиро, Чемберлена и Баррета [8, 47] дает только частичное решение проблемы устранения помех. Они установили, что 6-секундный метод менее чувствителен к помехе от арсенатов, чем метод Гарвея, потому что образование молибденомышьяковой кислоты проходит медленнее, чем фосфорномолибденовой кислоты. Помехи от гидролиза лабильных соединений фосфора также сведены к минимуму вследствие уменьшения времени реакции. Однако преимущества нового 6-секундного метода нужно сопоставить с трудностями точного определения времени проявления. Шапиро и др. [47] показали, что через 6 с окраска синего молибденового комплекса проявлялась на 75%. Скорость цветопроявления вплоть до 15 с весьма велика, и малая ошибка в хронометрировании может вылиться в большую ошибку в определении интенсивности цвета, о чем необходимо помнить.

По нашему мнению, для повседневных анализов фосфора в поверхностных водах с неопределенной химической чистотой наиболее точным и широко применяемым является метод экстракции Мартина и Доти [36], пригодный при содержании фосфора порядка 1 мкг/л и описанный ранее [2, 3]. Мы не обнаружили помех от силикатов при их концентрации 100 мг/л. Помехи от арсенатов при содержании фосфора в пробе $2 \cdot 10^{-6}\%$ начинают сказываться при концентрации As около

500 мкг/л, что значительно превышает концентрацию в поверхностных водах. Конденсированные фосфаты не были заметно гидролизованы при 15-секундном встряхивании. В табл. 1 показаны результаты нашей проверки экстракционной методики с использованием растворителя бензол – изобутанол в соотношении 1 : 1. Целью исследования было установление абсолютного нижнего предела обнаружения и демонстрирования нечувствительности метода к арсенатам и силикатам при анализе фосфора с содержанием 10^{-7}%.

Таблица 1

Поглощение при определении малых концентраций (мкг/л) фосфора экстракционным методом с использованием смеси бензол – изобутанол в соотношении 1 : 1 [1, 2][а]

Добавлено P, мкг/л	Поглощение			$\bar{X}$	Стандартная ошибка
А. Дистиллированная вода					
0,0	0,002	0,006	–	0,004	0,002
0,1	0,002	0,006	–	0,004	0,002
0,5	0,006	0,012	–	0,009	0,003
1,0	0,018	0,015	0,016	0,016	0,001
5,0	0,090	0,082	0,085	0,086	0,002
10,0	0,178	0,184	0,175	0,179	0,003
Б. Озерная вода					
0,0	0,036	0,034	0,037	0,036	0,001
1,0	0,051	0,058	0,053	0,054	0,002
Разность	0,015	0,024	0,016	0,018	–
В. Озерная вода, загрязненная					
0,2 мг/л As 2,0 мг/л SiO_2	0,035	0,038	0,039	0,037	0,001

[а] Объем пробы 250 мл, ячейка толщиной 10 см, спектрофотометр типа "Coleman 124D", длина волны 725 нм.

Данные табл. 1 были получены в особо чистых условиях для анализа фосфора при абсолютных концентрациях не более нескольких микрограммов на литр. Данные части А на примере дистиллированной воды показывают, что 1 мкг/л фосфора может быть определен с ошибкой менее 5%. При 0,5 мкг/л ошибка увеличилась примерно до 30%, а при концентрации 0,1 мкг/л фосфор не может быть определен. Поэтому мы предположили, что при оптимальных условиях (в ячейке толщиной 10 см) наибольшая достижимая чувствительность будет 1 мкг/л. Часть Б показывает, что введенный фосфор даже при концентрации

1 мкг/л может быть обнаружен в озерной воде с исходной концентрацией около 2 мкг/л. Часть В показывает, что при загрязнении озерной воды 0,2 мг/л As и 2 мг/л SiO_2 поглощение идентично таковому в незагрязненной воде в части Б. Метод свободен от помех, вызванных арсенатами и силикатами, даже при концентрации фосфора 1 мкг/л.

Особое внимание должно быть уделено методу Сугавары и Канамори [51] при необходимости проведения анализа для концентрации менее микрограмма на литр. Минимальный уровень определения составляет 0,02 мкг/250 мл при ошибке 5%, что значительно ниже возможного при обычной методике экстракции и восстановления. Они также установили, что метод свободен от помех, вызываемых 32 исследованными ионами.

Новый быстрый и простой флуориметрический метод анализа фосфора Гайона и Шульца [19] интересен тем, что его, по-видимому, можно применять для проведения анализа при содержании не более нескольких 10^{-7}%. Кроме того, многие лимнологические лаборатории используют сейчас флуоресценцию при массовых анализах органических красителей и хлорофилла-*а*. Таким образом, флуориметрический анализ фосфора не обязательно требует приобретения нового оборудования. Тем не менее перед широким внедрением метода необходимо провести ряд исследований.

Из разрабатываемых методов анализа фосфора наибольшая потребность существует в лучшем методе, характеризующем формы нахождения фосфора в пробе. Ольсен [41] считает, что многие из лимнологически важных фосфорных фракций не могут быть определены, так как нет соответствующей методики по разделению. Определение общего содержания фосфора является, вероятно, единственным анализом, который может быть выполнен с любой степенью точности в образцах, содержащих многочисленные формы фосфора в растворенных, коллоидных и крупнодисперсных состояниях. Метод бумажной хроматографии Карл-Крупа [31] представляется подходящим для решения проблемы разделения фосфора в различных состояниях при низких концентрациях, но метод широко не применялся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существуют многочисленные методы анализа фосфора в окружающей среде. Однако в настоящее время имеется очень немного методов анализа при содержании около $1 \cdot 10^{-7}$%, кроме метода молибденовой сини. Поэтому мы рекомендуем использовать метод экстракции со

смесью бензола и изобутилового спирта в соотношении 1 : 1, описанного в изданиях [2, 3]. Вот некоторые преимущества этого метода:

1. Помехи от лабильных фосфорных соединений, арсенатов и силикатов сведены к минимуму или исключены 15-секундным перемешиванием молибдата и образца в кислой среде.

2. Помехи от арсената и (или) силиката при умеренных концентрациях исключаются по причине очевидной частичной избирательности растворителя к фосфорномолибденовой кислоте.

3. Предел чувствительности в 1 мкг/л с ошибкой менее 5% подходит для изучения окружающей среды. Чувствительность может быть увеличена путем увеличения объема пробы и толщины оптических ячеек.

4. Метод отвечает возможностям лабораторий, где проводятся массовые анализы фосфора, так как это относительно простой анализ, оборудование для которого имеется в большинстве лабораторий.

Соглашаясь с тем, что ортофосфат может быть точно определен с помощью изложенной методики, мы все еще сталкиваемся с проблемами неадекватного отбора проб в окружающей среде, влияния контейнера на образец, гидролиза соединений фосфора между взятием проб и анализом, а также разделением и количественным определением каждого компонента в анализе на полный фосфор. Затем, после рассмотрения всех факторов, мы должны еще определить биологическое и экологическое значение данных, что является трудной задачей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Allen H.E., Hahn R.B.*, "Determination of Phosphate in Natural Waters by Activation Analysis of Tungstophosphoric Acid", Environ. Sci. Technol., **3**, 9, 844–848, 1969.
2. American Public Health Association, Inc., Standart Methods for the Examination by of Water and Wastewater, 13th ed., published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, 1971.
3. Association of American Soap and Glycerine Producers Committee Report, "Determination of Orthophosphate, Hydrolyzable Phosphate, and Total Phosphate in Surface Waters", J. Am. Water Works, Assoc., **50**, 12, 1563–1574, 1958.
4. *Atkins W.R.G.*, "The Phosphate Content of Fresh and Salt Water in Its Relationship to the Growth of the Algal Plankton", J. Mar. Biol. Assoc., U.K., **13**, 119–150, 1923.
5. *Bell R.D., Doisy E.A.*, "Rapid Colorimentric Methods for the Determination of Phosphorus in Urine and Blood", J. Biol. Chem., 44, 55–67, 1920.
6. *Berenblum I., Chain E.*, "An Improved Method for the Colorimetric Determination of Phosphate", Biochem. J., **32**, 295–298, 1938.

7. *Campbell F.R., Thomas R.L.*, "Automated Method for Determining and Removing Silca Interscience in Determination of Soluble Phosphoris in Lake and Stream Waters", Environ. Sci. Technol., **4**, 7, 602–604, 1970.
8. *Chamberlain W., Shapiro J.*, "On the Biological Significance of Phosphate Analysis; Comparison of Standard and New with a Bioassya", Limnol. Oceanogr., **14**, 6, 921–927, 1969.
9. *Clesceri N.L., Lee G.F.*, "Thin Layer Chromatographic Sepatation of Orthophosphate and Pyrophosphate", Anal. Chem., **36**, 11, 2207–2208, 1964.
10. *Clesceri N.L., Lee G.F.*, "Hydrolysis of Condensed Phosphates – I: Non-Sterile Environment", Int. J. Air Water Pollut., 9, 723–742, 1965.
11. *Deniges G.*, "Reaction de Coloration Extrêment Sensible des Phosphates et des Arseniates, Ses Applications", C.R. Acad. Sci., **171**, 802–804, 1920.
12. *Se Sesa M.A., Rogers L.B.*, "Spectrophotometric Determination of Arsenic, Phosphorus, and Silicon in the Presence of Each Other", Anal. Chem., **26**, 8, 1381–1383, 1954.
13. *Edwards G.P., Molof A.H., Schneeman R.W.*, "Determination of Orthophosphate in Fresh and Saline Waters", J. Am. Water Works Assoc., **57**, 917–925, 1954.
14. *Fiske C.H., Subarow Y.*, "The Colorimetric Determination of Phosphorus", J. Biol. Chem., **66**, 375–400, 1925.
15. *Fitzgerald G.P., Faust S.L.*, "Effect of Water Sample Preservation Methods on the Release of Phosphorus from Algae", Limnol. Oceanogr., **12**, 2, 332–334, 1967.
16. *Gales M.E., Jr., Julian E.C., Kroner R.C.*, "Method for Quantitative Determination of Total Phosphorus in Water", J. Am. Water Works Assoc., **58**, 1363–1368, 1966.
17. *Gilmartin M.*, "Changes in Inorganic Phosphate Concentration Occurring during Seawater Sample Storage", Limnol. Oceanogr., **12**, 2, 325–328, 1967.
18. *Ging N.S.*, "Extraction Method for Colorimetric Determination of Phosphorus in Microgram Quantities", Anal. Chem., **28**, 1330–1334, 1956.
19. *Guyon J.C., Shults W.D.*, "Rapid Phosphate Determination by Fluorimetry", J. Am. Water Works Assoc., **61**, 403–404, 1969.
20. *Hahn R.B., Schmitt T.M.*, "Determination of Phosphate in Water with Tungsten-185", Anal. Chem., **41**, 2, 359–360, 1969.
21. *Hansen A.L., Robinson R.J.*, "The Determination of Organic Phosphorus in Sea Water and Perchloric Acid Oxidation", J. Mar. Res., **12**, 1, 31–42, 1950.
22. *Harwood J.E., Van Steenderen R.A., Kuhn A.L.*, "A Comparison of Some Methods for Total Phosphate Analysis", Water Res., **3**, 425–432, 1969.
23. *Harwood J.E., Van Steenderen R.A., Kuhn A.L.*, "A Rapid Method for Orthophosphate Analysis at Hihg Concenrtations in Water", Water Res., **3**, 417–432, 1969.
24. *Henriksen A.*, "Application of a Modified Stannous Chloride Reagent for Determining Orthophosphate", Anal., **88**, 898, 1963.
25. *Henriksen A.*, "An Automated Method for Determining Low-Level Concentrations of Phosphate in Freeh and Saline Waters", Anal., **90**, 29–34, 1965.
26. *Исаева А.Б.*, "Определение малых количеств фосфатов в морской воде с использованием экстракции и определение фосфатов в мутных водах", Журнал аналитической химии, **24**, 1505–1508, 1969.
27. *Jankovic S.G., Mitchell D.T., Buzzell J.C., Jr.*, "Measurement of Phosphorus in Wastewater", Water and Sewage Works, **114**, 471–474, 1967.

28. *Johnson D.L.*, "Simultaneous Determination of Arsenate and Phosphate in Natural Waters", Environ. Sci. Technol., **5**, 5, 411–414, 1971.
29. *Jones P.G.W., Spencer C.P.*, "Comparison of Several Methods of Determining Inorganic Phosphate in Sea Water", J. Mar. Biol. Assoc., U.K., **43**, 251 – 273, 1963.
30. *Juday C., Birge E.A., Kemmerer G.I., Robinson R.J.*, "Phosphorus Content of Lake Waters of Northeastern Wisconsin", Trans. Wis. Acad. Sci., **23**, 233–248, 1928.
31. *Karl-Kroupa E.*, "Use of Paper Chromatography for Differential Analysis of Phosphate Mixture", Anal. Chem., **28**, 7, 1091–1097, 1956.
32. *Karl-Kroupa E., Callis C.F., Siefter E.*, "Stability of Condensed Phosphates in Very Dilute Solutions", Ind. Eng. Chem., **49**, 12, 2061–2062, 1957.
33. *Kirk R.E., Othmer D.F.*, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., **11**, Intersience, New York, 395, 1966.
34. *Lee G.F.*, "Analytical Chemistry of Plant Nutrients", Water and Sewage Works, **116**, R38 – R43, 1969.
35. *Levine H., Rowe J.J., Grimaldi F.S.*, "Molybdenum Blue Reaction and Determination of Phosphorus in Waters Containing Arsenic, Silicon, and Germanium", Anal. Chem., **27**, 258–262, 1955.
36. *Martin J.B., Doty D.M.*, "Determination of Inorganic Phosphate", Anal. Chem., **21**, 8, 965–967, 1949.
37. *Matthews D.R., Dean J.A.*, "Extraction-Derivitization-Gas Chromatographic Determination of Trace Phosphates in Aqueous Media", Anal. Chem., **43**, 12, 1582–1585, 1971.
38. *Morrison G.H., Freise H.*, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 269, 1957.
39. *Murphy J., Riley J.P.*, "The Storage of Sea-Water Samples for the Determination of Dissolved Inorganic Phosphate", Anal. Chim. Acta, **14**, 318–319, 1956.
40. *Murphy J., Riley J.P.*, "A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters", Anal. Chim. Acta, **27**, 31–36, 1962.
41. *Olsen S.*, "Recent Trends in the Determination of Orthophosphate in Water", in Chemical Environment in the Aquatic Habitat, Proceedings of an I.B.P. symposium held in Amsterdam and Nieuwersluis, October 10–16, 63–105, 1967.
42. *Osmond F.*, "Sur une Réaction Pouvant Servir en Dosage Colorimetrique du Phosphore dans les Fontes, les Aciers", Bull. Soc. Chem., Paris, **47**, 745–748, 1887.
43. *Proctor C.M., Hood D.W.*, "Determination of Inorganic Phosphate in Sea Water by an Isobutanol Extraction Procedure", J. Mar. Res., **13**, 122–131, 1954.
44. *Rieman W., III, Beukenkamp J.*, "Phosphorus", Treatise on Analytical Chemistry, **5**, *Kolthoff I.M., Elving P.J., Sandell E.B.*, Eds., Interscience, New York, Part 2, Section A, 317–394, 1961.
45. *Rigler F.H.*, "Further Observations Inconsistent with the Hypothesis that the Molybdenum Method Measures Orthophosphate in Lake Water", Limnol. Oceanogr., **13**, 1, 7–13, 1968.
46. *Sanning D.E.*, "Phosphorus Determination – A Method Evaluation", Water and Sewage Works, **114**, 131–133, 1967.

47. *Shapiro J., Chamberlain W., Barrett J.*, "Factors Influencing Phosphate Use by Algae", Adv. Water Pollut. Res., 149–167, 1969.
48. *Shapiro J.*, "Arsenic and Phosphate: Measured by Various Techniques", Science, **171**, 234, 1971.
49. *Stephens K.*, "Determination of Low Phosphate Concentrations in Lake and Marine Waters", Limnol. Oceanogr., **8**, 361–362, 1963.
50. *Strickland J.D.H., Parsons T.R.*, A Practical Handbook of Seawater Analysis, Bulletin 167, Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, 311, 1968.
51. *Sugawara K., Kanamori S.*, Spectrophotometric Determination of Submicrogram Quantities of Orthphosphate in Natural Waters", Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 2, 258–261, 1961.
52. *Tanzer J.M., Krichevsky M.I., Chassy B.*, "Separation of Polyphosphates by Anion Exchange Thin Layer Chronatography", J. Chromatogr., **38**, 526–531, 1968.
53. *Van Schouwenburg J.C., Walinga I.*, "The Rapid Determination of Phosphorus in the Presence of Arsenic, Silicon, and Germanium", Anal. Chim. Acta, **37**, 271–274, 1967.
54. *Wadelin C., Mellon M.G.*, "Extraction of Heteropoly Acids – Application of Determination of Phosphorus", Anal. Chem., **25**, 11, 1668–1673, 1953.
55. *Wayman C.H.*, "Simultaneous Determination of Sulfur and Phosphorus in Water by Neutron Activation Analysis", Anal. Chem., **36**, 3, 665–666, 1964.
56. *Zaugg W.S., Knox R.J.*, "Indirect Determination of Inorganic Phosphates by Atomic Absorprion Spectrophotometric Determination of Molybdenum", Anal. Chem., **38**, 12, 1759–1760, 1966.

22

РОЛЬ ФОСФАТОВ В ФОТОСИНТЕЗЕ

А. Т. Ягендорф

Биологический факультет Корнеллского университета Итака, штат Нью-Йорк

Фотосинтез, известный главным образом как процесс превращения зелеными растениями CO_2 и воды в сахар и кислород, в общем представляет собой великолепный природный механизм по превращению энергии неживой материи в энергию живой материи. Преобразование световой энергии (электромагнитных колебаний) в энергию электрохимического потенциала реализуется в процессе фотосинтеза в виде молекул выделяемого O_2 и синтезируемых сахаров, древесины и т.п. Между поглощением и выделением энергии лежит ряд промежуточных энергетических превращений, и многие специфические биохимические процессы управляются промежуточными продуктами, образующимися в результате поглощения световой энергии.

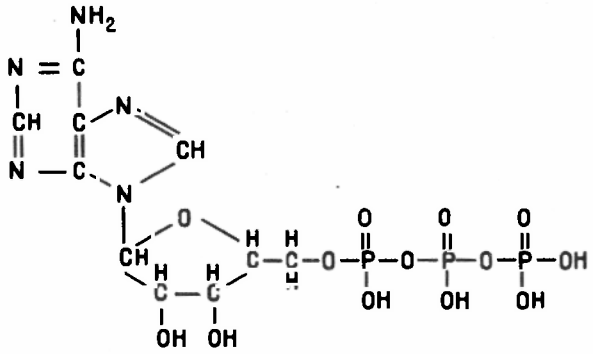
Именно на промежуточных стадиях фосфатные соединения играют чрезвычайно важную роль, о чем свидетельствует неспособность растений проводить фотосинтез или расти при недостатке фосфора.

Участие фосфата может быть решающим в двух-трех реакциях фотосинтеза. Известно, что ковалентная эфирная связь между двумя фосфатными группами характеризуется более высокой энергией, чем подобные ковалентные связи между атомными группировками других видов. Иными словами, по сравнению с обычной для образования такой связи требуется больше энергии и соответственно больше энергии выделяется, когда фосфатные группы гидролизуются или принимают участие в реакциях замещения, например в процессе присоединения фосфатов к другим молекулам [1]. Типичным примером такого рода связи с большой энергией является связь между первым и вторым и между вторым и третьим фосфатами аденозинтрифосфата (АТФ) (фиг. 1). Ферментативное фосфорилирование аденозиндифосфата (АДФ)

$$АДФ + Ф_н \rightleftarrows АТФ + H_2O$$

сопровождается затратой энергии и, следовательно, представляет

собой один из способов запасания химической энергии до тех пор, пока она не потребуется для дальнейшего использования. Отметим, что АТФ образуется в результате дегидратации и распадается в результате гидролиза. Стандартная свободная энергия гидролиза составляет примерно 7000 кал/моль (она зависит от pH и других условий) [2]. В табл. 1 эта величина сравнивается с энергией других фосфатных и некоторых иных ковалентных связей. Обратите внимание, что неорганический пирофосфат – также высокоэнергетическое соединение, тогда как фосфаты сахаров характеризуются меньшим уровнем энергии. Энергия фосфатных связей, заключенная в АТФ, "запускает" другие химические реакции. Простейшим примером является прямое фосфорилирование какого-нибудь кислородсодержащего соединения,



Фиг. 1. Структура аденозинтрифосфата.

например, фосфорилирование глюкозы при участии фермента гексокиназы

$$\text{АТФ} + \text{Глюкоза} \rightarrow \text{Глюкоза-1-фосфат} + \text{АДФ}.$$

Другим примером использования энергии фосфатной связи может быть реакция обмена фосфатными группами

$$\text{Глюкоза-1-фосфат} + \text{АТФ} \rightleftarrows \text{АДФ-глюкоза} + \Phi\Phi_{\text{н}}.$$

Образовавшаяся АДФ-глюкоза характеризуется близким к макроэргическому значением энергии связи между глюкозой и фосфатом. Следовательно, АДФ-глюкоза способна быть энергетическим донором глюкозы, и действительно она является субстратом для образования крахмала – типичного конечного продукта фотосинтеза

$$\text{АДФ-глюкоза} + (\text{Глюкоза})_n \rightarrow (\text{Глюкоза})_{n+1} + \text{АДФ}.$$

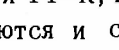
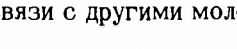
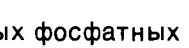
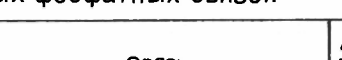
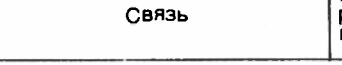
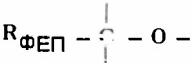
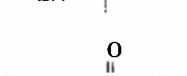
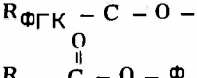
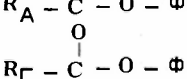
Крахмал

Можно сказать, что глюкоза как бы активируется за счет "наследства", оставляемого ей АДФ, в результате чего образуется новая связь между глюкозой и растущим концом молекулы крахмала.

Сходные в принципе реакции включают образование и использование соединений типа АМФ–R и ФФ–R, в которых благодаря синтезу фосфорных эфиров R активируются и становятся способными образовывать новые ковалентные связи с другими молекулами. Одним из

Таблица 1

Энергия некоторых фосфатных связей[1]

Соединение	Связь	$\Delta G'_0$ гидролиза, кал/моль
Фосфоенолпируват		–13,300
1,3-дифосфоглицериновая кислота		–13,600
Ацетилфосфат		–10,500
Уридиндифосфоглюкоза		–7,600
Аденозинтрифосфат (в комплексе с Mg^{2+})		–7,000
Неорганический пирофосфат		–8,900
Глюкозо-1-фосфат		–5.000
Фруктозо-6-фосфат		–3,800
Глюкозо-6-фосфат		–3,001
Глицерол-1-фосфат		–2,200

[1] Большая часть данных взята из табл. 3 справочника "Bio-chemists' Handbook", *C. Zong*, Ed., Spon, London, 1961.

примеров служит активация аминокислот – первая стадия синтеза белка

$$\text{Аминокислота} + \text{АТФ} \rightleftarrows \text{АМФ-аминокислота} + \text{ФФ}_\text{н};$$

$$\text{АМФ-аминокислота} + \text{тРНК} \rightleftarrows \text{тРНК-аминокислота} + \text{АМФ},$$

где $\text{ФФ}_\text{н}$ – неорганический пирофосфат.

Примером активированных промежуточных пирофосфатов является изопентенилпирофосфат – промежуточный продукт при синтезе терпеноидов, в том числе каротинов и фитола – веществ, участвующих в фотосинтезе в качестве пигментов

$$\text{Изопентенил-ФФ} + \text{Диметилаллил-ФФ} \rightarrow \text{Геранил-ФФ} + \text{ФФ}_\text{н}.$$

Геранилпирофосфат в дальнейшем превращается в пигменты фотосинтеза.

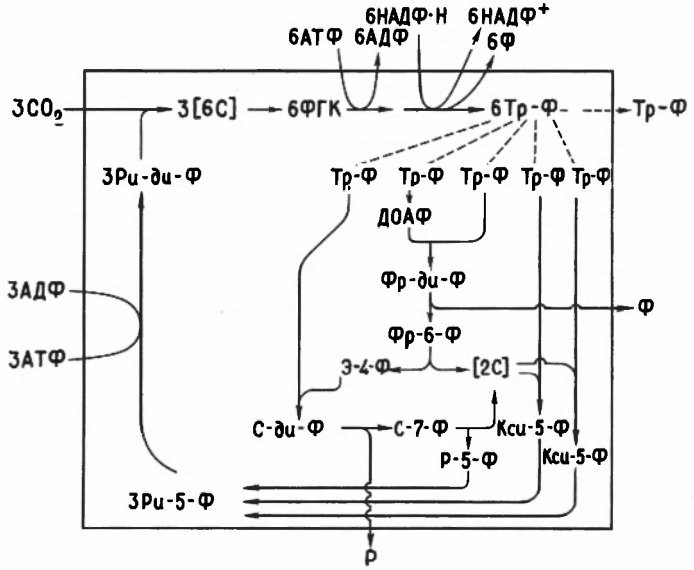
Следовательно, синтез фосфатного эфира является существенной предварительной стадией реакций обмена различных типов, в которых образуются новые ковалентные связи. За участие в многочисленных реакциях такого типа АТФ (или точнее два концевых фосфата молекулы АТФ) называют энергетической фабрикой клетки.

Другая важная роль фосфора определяется тем, что он входит в состав некоторых переносчиков электронов, участвующих в биологических окислительно-восстановительных реакциях. Это относится, например, к НАДФ (никотинамидадениндинуклотидфосфату) и ФАД (флавинадениндинуклеотиду). Оба они активные переносчики электронов при фотосинтезе (см. фиг. 5), причем ФАД является кофактором фермента ферредоксин-НАДФ-редуктазы.

Наконец, помимо участия в энергетических превращениях и окислительно-восстановительных реакциях, фосфор играет очень важную роль в общем метаболизме клетки. В процессе эволюции развивалась способность ферментов участвовать в метаболизме главным образом фосфорилированных производных многочисленных соединений. Это особенно справедливо для промежуточных этапов метаболизма при фотосинтезе. (Схема путей усвоения углерода представлена на фиг. 2.)

На фиг. 2 показаны основные пути атомов углерода от двуокиси углерода до сахаров [3]. Всю схему (или "восстановительный пентозофосфатный путь") иногда называют циклом Кальвина в честь руководителя лаборатории, где он был открыт и доказан. Этот цикл протекает во всех фотосинтезирующих клетках. Рибулозо-5-Ф (пятиуглеродный сахар) фосфорилируется с помощью АТФ с образованием дифосфатрибулозы, которая является фактическим акцептором первой фиксируемой молекулы двуокиси углерода. В результате акцептирования, по крайней мере вне организма, образуются 2 моля трехуглеродной

фосфоглицериновой кислоты. Из кинетических данных следует, что в условиях клетки образуется только одна молекула свободной фосфоглицериновой кислоты, а вторая трехуглеродная молекула восстанавливается при участии фермента до триозофосфата. Далее фосфоглицериновая кислота фосфорилируется второй молекулой АТФ, а дифосфоглицериновая кислота восстанавливается с помощью НАДФ·Н до триозофосфата, и при этом высвобождается 1 моль $Ф_н$.



Фиг. 2. Фиксация двуокиси углерода и последующий ранний метаболизм в процессе фотосинтеза: восстановительный пентозофосфатный путь.

Принятые сокращения: Ри-ди-Ф — рибулозодифосфат (5 атомов С); ФГК — 3-фосфоглицериновая кислота (3 атома С); Тр-Ф — триозофосфат (глицеральдегид -3-фосфат, 3 атома С); ДОАФ — диоксиацетофосфат (3 атома С); Фр-ди-Ф — фруктозодифосфат; Фр-6-Ф — фруктозо-6-фосфат (6 атомов С); Кси-5-Ф — ксилулозо-5-фосфат (5 атомов С); Э-4-Ф — эритрозо-4- фосфат (4 атома С); С-ди-Ф — седогептулозодифосфат (7 атомов С); С-7-Ф — седогептулозо-7-фосфат; Р-5-Ф — рибозо-5-фосфат; Ри-5-Ф — рибулозо-5-фосфат. На схеме не показан другой путь начальной фиксации двуокиси углерода [15], который превалирует у тропических трав. Он включает присоединение CO_2 к фосфоенолпировиноградной кислоте с образованием щавелевоуксусной кислоты, а затем и других четырехатомных дикарбоновых кислот.

Указанные реакции определяют и энергетику процесса. Триозофосфат по степени окисленности соответствует сахарам (т.е. это трехуглеродный сахар) и содержит вновь присоединенную молекулу CO_2. Весь процесс определяется только четырьмя описанными реак-

циями и направляется АТФ и НАДФ · Н. Богатые энергией химические продукты (АТФ и НАДФ · Н), образованные на первых стадиях фотосинтеза, используются только в данных реакциях. Остальная часть цикла – это ферментативные стадии, с помощью которых используется большая часть молекул триозофосфата, превращаемого в рибулозодифосфат – акцептор углерода.

Первой стадией обратного превращения в рибулозу являются синтез диоксиацетонфосфата из одной части триозофосфата (глицеральдегид-3-фосфата) и последующая конденсация его со второй частью триозофосфата с образованием фруктозодифосфата. Под действием фосфатазы фруктозодифосфат теряет один фосфат и становится фруктозо-6-фосфатом. Далее под действием транскетолазы от фруктозо-6-фосфата отщепляются два верхних атома углерода, которые затем присоединяются к третьей молекуле триозофосфата с образованием пятиуглеродного сахара – ксилулозо-5-фосфата. Оставшийся четырехуглеродный сахар (эритрозо-4-Ф) соединяется с четвертой молекулой триозофосфата и образует семиуглеродный седогептулозодифосфат. Последний, теряя неорганический фосфат, превращается в седогептулозо-7-Ф, который, подобно фруктозо-6-Ф, подвергается воздействию транскетолазы. В результате от седогептулозо-7-Ф отщепляется группа с двумя "верхними" атомами углерода (при этом остается пятиуглеродный сахар – рибулозо-5-фосфат), которая затем присоединяется к "верхнему концу" пятой молекулы триозофосфата с образованием новой молекулы ксилулозо-5-Ф. Таким образом, пять триозофосфатных молекул перестраиваются в три молекулы пятиуглеродного сахара. На стадиях эпимеризации и изомеризации пентозные сахара превращаются в их изомер – рибулозо-5-Ф, после чего весь цикл повторяется.

Описанный цикл реакций содержит три метаболические реакции, в сущности необратимые. Это реакция с участием рибулозодифосфаткарбоксилазы и две реакции с участием фосфатазы: гидролизы фруктозо-1,6-дифосфата и седогептулозо-1,7-дифосфата. Поскольку равновесие этих реакций сильно сдвинуто в сторону образования продуктов, вся система реакций получает определенную "направленность", обеспечивая "поток" углерода. При прочих равных условиях реакции с участием фосфатазы "подтягивают" стадии, предшествующие образованию фруктозодифосфата и седогептулозодифосфата, и "подталкивают" последующие стадии. Ферментативные реакции являются идеальными с точки зрения контроля за процессами метаболизма: условия, тормозящие или ускоряющие эти реакции, очень сильно влияют на весь процесс в целом. Несомненно, что именно на эти мета-

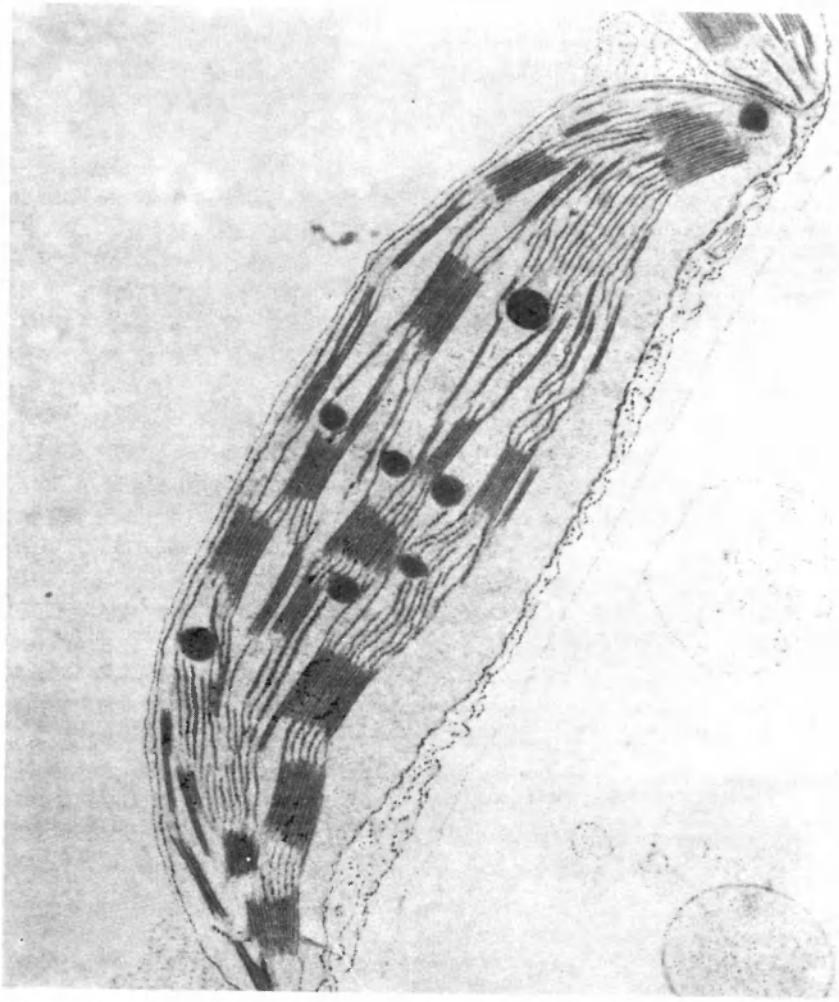
болические реакции действовал естественный отбор. В случае фотосинтеза природа подобного действия еще известна, однако данные, полученные на целых клетках с помощью метки [4], показывают, что упомянутые три фермента активны на свету, но быстро теряют активность в темноте. Биохимия изобилует примерами метаболического контроля над большей частью реакций, протекающих в живом организме, в частности такими, как фосфорилирование или реакции с участием фосфатазы.

Чтобы управлять метаболизмом углерода в процессе фотосинтеза, энергию света нужно преобразовывать в химическую энергию НАДФ·Н в атмосфере, содержащей 20% кислорода, и в энергию фосфатных связей АТФ. В то время как метаболизм углерода, включая указанные выше функции фосфора, протекает в "растворимой", неструктурированной строме хлоропластов (фиг. 3), основные реакции превращения энергии света в химическую энергию АТФ и НАДФ·Н с кислородом в цитоплазме сине-зеленых водорослей или фотосинтетических бактерий происходят на полутвердых липопротеидных внутренних мембранах ("ламеллы" и "граны" в хлоропластах или "хроматофоры" в бактериях). Эти мембраны содержат хлорофиллы, вспомогательные пигменты, переносящие электроны ферменты, а также компоненты, участвующие в транспорте ионов и фосфорилировании АДФ, причем все это связано друг с другом. Последовательные стадии процесса определены в настоящее время довольно точно [5, 6]:

1. Поглощение фотона молекулой хлорофилла. Время возбуждения молекулы хлорофилла составляет примерно 10^{-15} с.

2. Миграция энергии возбуждения либо от вспомогательного пигмента к хлорофиллу, либо от одного хлорофилла к другому с помощью физического процесса, именуемого "индуцированной передачей резонансной энергии". Возбуждение не распространяется далее "реакционного центра набора пигментных молекул, состоящего из молекулы хлорофилла и расположенных рядом с ней донора и акцептора электронов. Природа последних еще не выяснена.

3. Превращение энергии возбуждения в окислительно-восстановительную энергию. В возбужденном состоянии хлорофилл реакционного центра является лучшим электронным донором, чем в невозбужденном, т.е. обладает большим восстановительным потенциалом (фиг. 4). Он передает электрон акцептору (А)— носителю с высоким восстановительным потенциалом. Сам хлорофилл переходит при этом в свое основное невозбужденное окисленное состояние, становясь при этом сильным окислителем. Соответственно он может забрать электрон от донора ($Д^-$), который обладает высоким окислительным потенциалом.

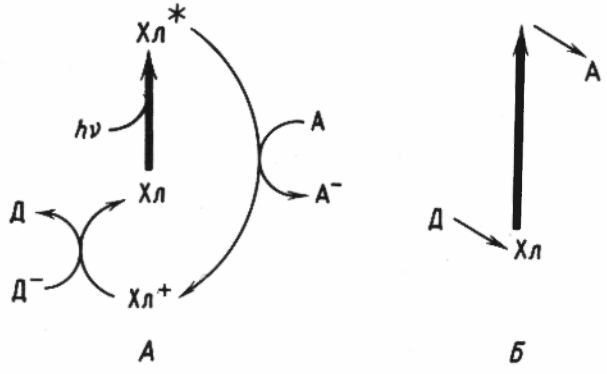


Фиг. 3. Ультратонкий срез клетки, демонстрирующий структуру хлоропласта колеоптиля овса.

Видны многочисленные группы внутренних мембран, в которых находятся как пигменты, так и ферменты транспорта электронов и фотофосфорилирования. Увеличение 21000.

В результате происходит перекачка электронов с помощью "светового насоса" от донора $Д^-$ к акцептору А. Этот процесс схематически изображен на фиг. 4,Б, где вертикальная стрелка символизирует изменение энергетического состояния – активацию хлорофилла при поглощении света, а наклонные стрелки – перенос электрона от одной молекулы к другой.

4. Перенос электронов по цепи. У высших растений и водорослей две световые реакции описанного выше типа входят в последовательность реакций переноса электрона, показанную на фиг. 5 [7, 8].



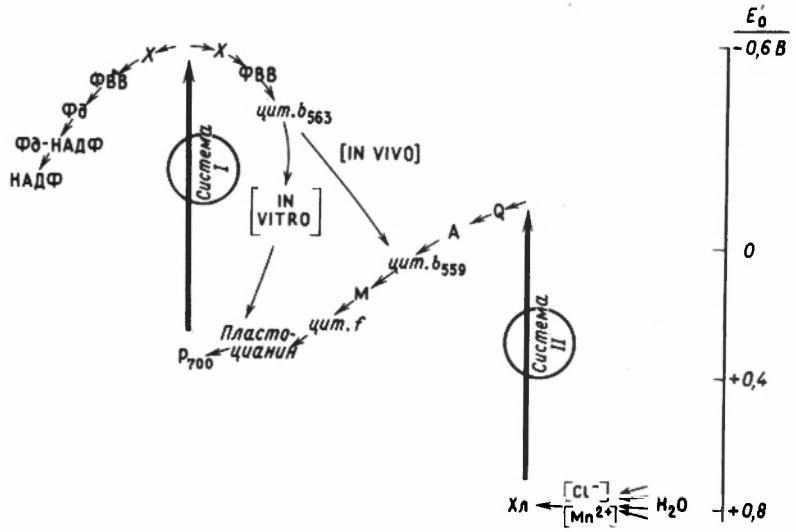
Фиг. 4.

А. Первичная световая реакция в фотосинтезирующих системах. Возбужденная молекула пигмента служит мощным донором электронов; окисленная форма пигмента в невозбужденном состоянии – мощный акцептор электронов. Б. Схема указанной реакции: направленная вверх стрелка обозначает поглощение энергии при возбуждении молекулы пигмента; наклонные стрелки указывают направление переноса электронов.

В ней участвует ряд неидентифицированных компонентов Q, A, M и X. Точная последовательность некоторых стадий не вполне ясна; нельзя также исключить и существование других, пока неизвестных носителей электронов. Однако в общих чертах можно принять следующую схему: две световые реакции протекают, по-видимому, друг за другом; вслед за световыми реакциями происходит перенос электрона в соответствии с законами термодинамики; исходным донором электронов служит вода, дающая в качестве побочного продукта свободный кислород, а конечным акцептором электронов – НАДФ · Н, который используется для восстановления фосфоглицериновой кислоты в строме. Последующие стадии переноса электронов (возможно,

с участием цитохромов) приводят к образованию АТФ из АДФ и фосфата, а также к переносу ионов, который можно рассматривать как форму использования или хранения энергии.

5. Транспорт ионов. Все изученные к настоящему времени интактные фотосинтетические органеллы в процессе переноса электронов защелачивают среду. Это, очевидно, объясняется поглощением



Фиг. 5. Современное представление о последовательности реакций переноса электронов в хлоропластах водорослей и высших растений.

Обращают на себя внимание две последовательные световые реакции (система I и II), управляемые различными наборами чувствительных к свету молекул пигмента. Фосфолирование АДФ, которое сопровождает нисходящий перенос электронов, происходит, по-видимому: 1) между двумя световыми реакциями, 2) в циклическом электронном потоке и, возможно, 3) еще и в других местах.

Сокращения: Q — неизвестное соединение; цит. b_{559} — цитохром b с максимумом поглощения при 559 нм; цит. f — цитохром f с максимумом поглощения при 552 нм; P_{700} — фотоокисляемый хлорофилловый компонент с максимумом поглощения (для восстановленной формы) при 700 нм; ФВВ — ферредоксин-восстанавливающее вещество; цит b_{563} — цитохром b с максимумом поглощения при 563 нм; Фд — ферредоксин; Фд-НАДФ — ферредоксин-НАДФ-редуктаза (флавопротеидный фермент, направляющий поток электронов от ферредоксина к НАДФ); НАДФ — никотинадениндинуклеотидфосфат; Хл — хлоропласт.

протонов за счет работы некоего "протонного насоса", составляющего часть мембранной системы. Подобные реакции наблюдались только для сферических образований — целых хлоропластов и хроматофоров или участков мембран, свернутых в пузырьки. Противоионы движутся одновременно (либо катионы в противоположном направлении,

либо анионы в одном и том же в зависимости от условий). Хотя большинство данных свидетельствует о том, что основную роль в этом движении играет протонный насос, возможно также существование и других ионных насосов, причем движение протонов сохраняет электрическую нейтральность системы. Во всяком случае, результирующий градиент концентрации ионов является формой хранения энергии. По мнению Митчелла [9], подобный способ хранения энергии соответствует наиболее прямому сопряжению окислительно-восстановительных реакций с синтезом АТФ, а градиент pH является как бы высокоэнергетическим соединительным звеном между потоком электронов и реакциями дегидрирования, протекающими с образованием промежуточных высокоэнергетических продуктов. Несмотря на противоречивость этой версии, на хлоропластах удалось показать, что искусственно созданный градиент pH обусловливает синтез АТФ; реакция протекает в темноте и не требует переноса электронов [10].

6. Синтез АТФ. Как указывалось выше, энергия по крайней мере некоторых стадий переноса электронов сохраняется благодаря образованию при этом АТФ из АДФ и неорганического фосфата [11]. Способ, которым окислительно-восстановительная реакция сопряжена с образованием макроэргической фосфоэфирной связи в АТФ, до конца не выяснен, хотя существование сходного процесса было открыто ещё в 1937 г. в митохондриях, а затем в бактериальных хроматофорах (Френкелем, Геллером и Липманом) и в 1954 г. в хлоропластах (Арноном, Уэтли и Алленом). Пока точно не известны ни число мест фосфорилирования в хлоропластной цепи переноса электронов, ни отдельные окислительно-восстановительные реакции, связанные с фосфорилированием. Имеющиеся данные указывают на существование по крайней мере одного такого места между двумя световыми стадиями и другого, вероятно, в циклическом потоке электронов вокруг фотореакции I (фиг. 5). Вместе с тем косвенные данные указывают на существование еще одного места на линейном участке между водой и НАДФ · Н и, возможно, еще одного на циклическом пути электронов вокруг системы I.

Хотя детальный химический механизм фосфорилирования полностью не известен, по крайней мере один из участвующих в нем ферментов идентифицирован [12]. Это белок с молекулярным весом около 300000, содержащий, возможно, 12 субъединиц. С помощью метода негативного травления при рассматривании в электронный микроскоп было обнаружено, что он расположен на внешней стороне мешковидных пузырьков, образующихся из зеленых внутренних мембран изолированных

хлоропластов. При его отделении от мембраны фрагменты хлоропласта теряют способность к фосфорилированию. Как на мембране, так и в отдельном состоянии фермент можно активировать специальными приемами, чтобы продемонстрировать его способность гидролизовать АТФ (вода, по-видимому, не проникает к активному центру этого фермента, когда он находится в нативном хлоропласте). Сходные ферменты найдены в бактериальных хроматофорах; они также способны к транспорту электронов и к фосфорилированию. Механизм фотофосфориллирования АДФ, несомненно, включает реакцию, катализируемую обнаруженным ферментом.

У некоторых фотосинтезирующих бактерий был обнаружен процесс с участием неорганического фосфата, в результате которого образуется неорганический пирофосфат, а не АТФ. Фосфорилирование самого фосфата стимулируется реагентами, которые предотвращают образование АТФ, и, следовательно, оно должно происходить на ранних стадиях фотосинтеза, ближе к переносу электронов. Эта реакция в эволюционном плане представляет некоторый шаг назад; можно предположить, что даже клетки, предшествовавшие бактериям в то время, когда еще не было ни АДФ, ни АТФ, уже использовали окислительно-восстановительную энергию для создания пирофосфатных связей.

Наконец, надо подчеркнуть, что в сложном механизме фотосинтеза – в хлоропластах и в хроматофорах – соединения фосфора выступают в роли как структурных элементов, так и функционирующих [14]. Фосфопротеиды и фосфолипиды являются составными частями мембран хлоропластов и хроматофоров. У высших растений хлоропласт, по-видимому, представляет собой остаток постороннего независимого организма. Хлоропласты содержат ферменты для синтеза аминокислот, жирных кислот с длинной цепью, липидов, каротинов, хлорофиллов, белков и нуклеиновых кислот. Они имеют свои собственные ДНК, РНК и рибосомы, причем бо́льшая часть генов хлоропластных белков локализована в ядре клетки, но некоторые должны находиться в самом хлоропласте. Во всяком случае репликация хлоропластов и развитие фотосинтетического аппарата невозможно без нуклеиновых кислот, в которых фосфор играет важную роль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipmann F.*, Adv. Enzymol., 1, 99, 1941.
2. *Benzinger T., Hems R., Burton K., Kitzinger C.*, Biochem. J., 71, 400, 1959.
3. *Bassham J.A., Calvin M.*, The Path of Carbon in Photosynthesis, Prentice-Hall, Enhlewood Cliffs, N.J., 1957.

4. *Bassham J.A., Krause G.H.*, Biochem. Biophys. Acta, **189**, 207, 221, 1969.
5. *Clayton R.K.*, Molecular Physics in Photosynthesis, Random House, Blaisdell, New York, 1965.
6. *Kamen M.*, Primary Processes in Photosynthesis, Academic Press, New York, 1963.
7. *Levine R.P.*, Ann. Rev. Plant Physiol., **20**, 523, 1969.
8. *Boardman N.K.*, Adv. Enzymol., **30**, 1, 1968.
9. *Mitchell P.*, Fed. Proc., **26**, 1370, 1967.
10. *Jagendorf A.T.*, Fed. Prov., **26**, 1370, 1967.
11. *Arnon D.I.*, Ann. Rev. Plant Physiol., **7**, 325, 1956.
12. *McCarty R.E., Racker E.*, J. Biol. Chem., **243**, 129, 1968.
13. *Baltscheffsky M., Baltscheffsky H., von Stedingk L.-V.*, Brookhaven Symp. Biol., **19**, 246, 1966.
14. *Kirk J.T.O., Tilney-Bassett R.A.E.*, The Plastids, Freeman, San Francisco, California, 1967.
15. *Hatch M.D., Slack C.R.*, Ann. Rev. Plant Physiol., **21**, 141, 1970.

23

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Л.Г. Шарпф

"Монсанто компани", Сент-Луис, штат Миссури

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

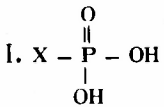
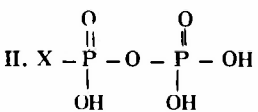
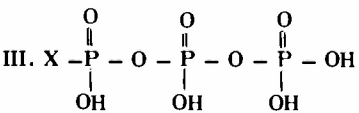
Биохимические фосфорорганические соединения повсеместно распространены в природе, и в растворенном виде на их долю приходится 30 – 60% общего фосфора, содержащегося в природных водах [3]. Хотя имеются значительные успехи в выяснении структуры и роли этих соединений в биологических системах, об их превращениях вне живых клеток известно не так много.

В биохимических исследованиях последних 50 лет в живых системах обнаружены самые разнообразные органические фосфатные эфиры. Они участвуют почти во всех стадиях переноса энергии, а также переноса и метаболизма питательных веществ в клетке. Структурное значение фосфатсодержащих нуклеиновых кислот определяется тем, что они сохраняют и редуплицируют генетическую информацию, а такие органические фосфаты, как тейхоевые кислоты, обеспечивают прочность и жесткость стенок клетки. Биохимической и физиологической роли этих соединений посвящены многие статьи и обзоры [34, 54, 75]. Эфиры фосфорной кислоты, встречающиеся в живых организмах, сильно различаются по типу и сложности. Для удобства их можно классифицировать на основе замещения ортофосфорной или конденсированной фосфорной кислоты (табл. 1). Углеродсодержащая часть молекулы фосфорорганических соединений присоединена к фосфору через атом кислорода или азота. Химия и роль органических фосфатов в биологических системах рассмотрены в нескольких обзорах [43, 63].

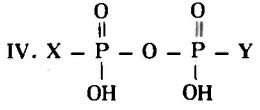
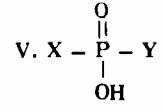
В 1959 г. Хоригучи и Кондацу [36] открыли ранее неизвестный класс фосфорорганических соединений, выделенных у простейших и содержащих связь C – P. С тех пор обнаружено большое число фосфоновых кислот, являющихся аналогами природных биологических соединений [65]. Показано также наличие соединений со связью C – P в липидах, которые входят в состав некоторых растворимых и нерастворимых структурных белков [41]. Вместе с тем о механизмах синтеза

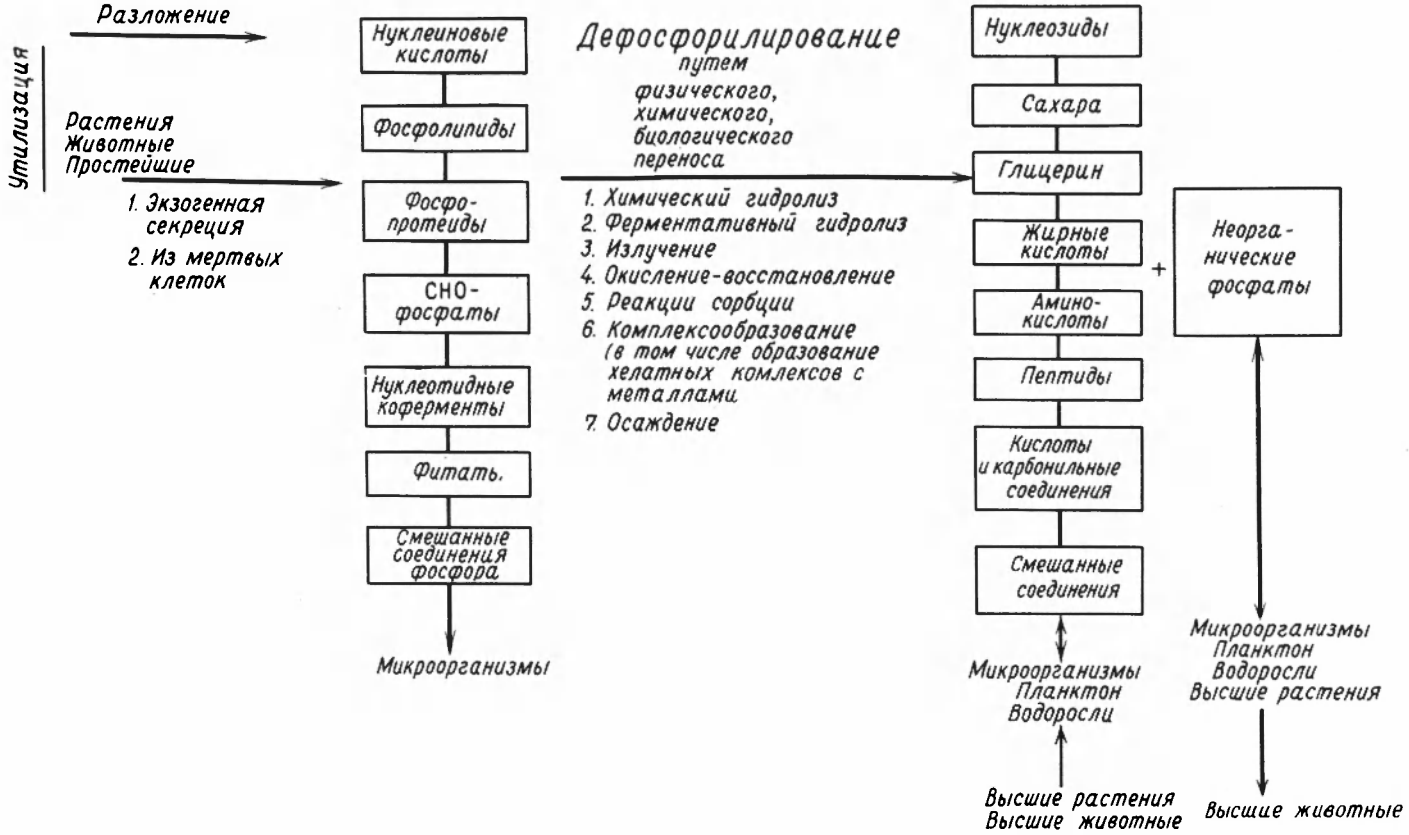
Таблица 1

Классификация фосфорорганических соединений, встречающихся в природе [43]

Замещаемые ортофосфорные или конденсированные фосфорные кислоты	Заместитель	Обычная номенклатура соединений	Примеры
I. 	1. X = RO –	Моноэфиры фосфорной кислоты	Сахарофосфаты Глицерофосфаты Мононуклеотиды Фосфосерин Фитиновая кислота Фосфоенолпировиноградная кислота
	2. 	Енолфосфаты	Ацетилфосфат
	3. X = RNH –	Фосфорамидаты	Креатинофосфат Аргининфосфат
	4. X = RC –	Фосфонаты	2-аминоэтилфосфиновая кислота Фосфоноаланин
II. 	X = нуклеозид-5'		Нуклеозид-5'-дифосфат Тиаминпирофосфат
III. 	X= нуклеозид-5'		Нуклеозид-5'-трифосфат

Продолжение табл. 1

Замещаемые ортофосфорные или конденсированные фосфорные кислоты	Заместитель	Обычная номенклатура соединений	Примеры
IV. 	X = нуклеозид-5' Y = RO		Нуклеотидные ферменты
V. 	1. X = нуклеозид-5' Y = ацилоксигруппа	Диэфиры фосфорной кислоты	Ациладенилаты
	2. X = RO – Y = сульфогруппа	Фосфосульфаты	3'-фосфоаденозин 5'-фосфосульфат
	3. X = RO – Y = R'O –		Нуклеиновые кислоты Витамин B_{12} Фосфолипиды Тейхоевые кислоты Циклические нуклеотиды
	4. X = RO – Y = RC –		Фосфонолипиды



Фиг. 1. Преобразования и утилизация биологических фосфатов в окружающей среде.

и функционировании этих соединений в биологических системах пока еще мало что известно. Химия, биохимия и распределение органических фосфатов в животном и растительном мире рассмотрены в обзорах Кина [65] и Кассене [18].

ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЛЕНАМИ ЭКОСИСТЕМЫ

Фосфорорганические соединения, высвобождаемые растениями, животными и микроорганизмами, составляют большую часть доступных фосфатных питательных веществ в окружающей среде. Они выделяются живыми системами, а также являются продуктами разложения умирающих или мертвых клеток (фиг. 1).

Бактерии, плесневые и другие грибы, зоопланктон, насекомые, высшие растения и животные непрерывно выделяют заметные количества органических фосфатов. Например, бактерии *Bacillus* [60] и *E. coli* [37] выделяют в окружающую среду довольно много нуклеотидов и нуклеиновых кислот. Некоторые виды рачков-бокоплавов выделяют фосфорорганические соединения в количестве, соответствующем ⅓ всего высвобождаемого растворимого фосфора [39]. Выделения животных составляют значительную часть органических фосфатов почвы, особенно в местах интенсивного выпаса скота [14, 20]. Однако наибольшая часть органического фосфора почвы имеет микробиальное происхождение [14] или образуется в результате разложения растительных остатков [2].

Типы и количества свободных фосфорорганических соединений, встречающихся в природе, рассмотрены в других главах. Их структура и распространение в почве и воде детально рассмотрены в обзорах В. Андерсона и С. Андерсона [4], Ларсена [48] и Американской ассоциации водоустройства [3]. В отличие от неорганических фосфорных соединений сведения об органических соединениях фосфора в почвах и природных водоемах довольно скудны.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Взаимодействие с ионами металлов

Подобно неорганическим фосфатам, органические фосфаты способны образовывать комплексы (в том числе хелатные) и нерастворимые соли с ионами многих металлов. Степень образования комплексов или хелатов зависит от таких параметров, как концентрация

фосфата и ионов металла, pH и присутствие других лигандов [81]. Константы диссоциации многих природных органических фосфатов таковы, что в нейтральных и щелочных растворах они существуют в виде анионов [3]. Константы равновесия реакций образования комплексов между фосфорорганическими соединениями и ионами металлов приведены в табл. 2 и составляют от 10 до 10^4. В растворе 10^{-5} М

Таблица 2

Константы устойчивости для некоторых природных органических фосфатов

Соединение	Температура, °С	Среда	Логарифм константы равновесия		
			(H^+) [1]	(Ca^{2+}) [2]	(M^{2+}) [2]
Аденозинтрифосфат	20	0,1 М KCl	6,50	3,60	4,00
Креатин	25	Ионная сила 0,16 М	—	0	—
Флавинадениндинуклеотид	23	0,1 М NaCl	—	2,02	2,02
Фруктозодигидрофосфат	20	0,1 М KCl	5,84	1,47	1,59
Глюкозо-1-фосфат	20	—	6,50	2,46	—
Глицерол-1-фосфат	20	Экстраполировано к нулевой ионной силе	6,64	1,66	1,80
Гуанозинтрифосфат	23	0,1 М NaCl	—	3,58	4,02
Инозинтрифосфат	23	0,1 М NaCl	—	3,76	4,04
Фосфосерин	25	Ионная сила 0,15 М	9,74	2,30	2,40
Уридинтрифосфат	23	0,1 М NaCl	—	3,71	4,02

[1] Для протонирования лиганда $H^+ + L \rightleftarrows HL \quad K_1 = [HL]/[H^+][L]$.

[2] Для соединения лиганда с ионом металла $ML_{n-1} + L \rightleftarrows ML_n \quad K_n = [ML_n]/[ML_{n-1}][L]$ [70].

Примечание. Величины K, измеренные в растворах, содержащих Na^+ и K^+, будут ниже слабой, но заметной способности ионов щелочных металлов к образованию комплексов с $K = 10^1 \div 10^2$.

ортофосфата при pH 7,0 60% фосфата связано с кальцием, если последний присутствует в концентрации 300 мг/мл [3]. Хотя эти данные не могут быть непосредственно распространены на гетерогенные системы органических фосфатов, все же они указывают на возможность комплексообразования в окружающей среде.

Поскольку магний и кальций присутствуют в воде и почве в бо́льших по сравнению с органическими фосфатами количествах, они могут значительно влиять на распределение и свойства последних [3].

Ионы двухвалентных металлов сильно влияют на распад биологически важных органических фосфатов. Объясняя роль иона металла,

Кошленд [44] подчеркивает важность хелатной структуры при образовании циклических промежуточных продуктов ионом металла и фосфатом. Вместе с тем Косоуэр [45] предположил, что определяющим является скорее не образование хелатов, а понижение заряда фосфатного аниона при его взаимодействии с катионом металла. Исследования растворов ацетилфосфатов в D_2O методами ЯМР и ИКС подтвердили представление о том, что нейтрализация зарядов облегчает сольволиз.

Гидролиз некоторых биологических полифосфатов ускоряется в присутствии ионов кальция и магния. Например, аденозинтрифосфат, умеренно стабильный в биологических системах [45], в присутствии кальция гидролизуется при pH 8,5 – 8,8 на 54% быстрее [57]. Отмечено ускорение гидролиза ионами церия и лантана; ион ртути вызывает почти мгновенный гидролиз таких природных винилфосфатов, как фосфоенолпировиноградная кислота [45]. Ионы же Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} почти не влияют на скорость гидролиза α-D-глюкозо-1-фосфата [56].

Ионы элементов IV группы периодической системы способствуют дефосфорилированию сахарофосфатов и нуклеотидов и являются такими же активными катализаторами дефосфорилирования, как некоторые ферменты [79]. Каталитическое действие ионов тория и циркония наблюдается при pH 2 – 10. Эти ионы имеют оптимальные значения pH как в щелочной, так и в кислой среде [79].

Полинуклеотиды расщепляются в присутствии ионов двухвалентных и трехвалентных внутренних ионов переходных металлов [27]. Например, полирибонуклеотиды, такие, как полиаденциловая кислота, расщепляются на мононуклеотиды и олигонуклеотиды небольшого молекулярного веса за 20 ч при 64°C под действием Mn^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} [17] и за 2 ч под действием Zn^{2+} и La^{3+} [27]. Под действием ионов трехвалентных металлов разрыв полинуклеотидных цепей происходит по 5-фосфоэфирным связям. Для образования нуклеозида и ортофосфата 3'-мононуклеотиды необходимо нагревать более 100 ч при 64°C [27]. Сила связи катионов одновалентных металлов с полинуклеотидами убывает в порядке: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ [7].

Недостаток данных по поведению биологических фосфатов в различных фазах не позволяет количественно описать их растворимость, однако на этот счет имеются качественные данные. Ионы некоторых металлов образуют нерастворимые или труднорастворимые осадки природных органических фосфатов. Железная и алюминиевая соли миоинозитолгексафосфата нерастворимы в кислой среде, а кальциевая, магниевая и бариевая соли нерастворимы в щелочной среде [4].

Барий образует труднорастворимые соли с 3-фосфоглицериновой кислотой и гексозодифосфатами при pH 8,2 [61].

Трехвалентные катионы [73] и медные соли [88] образуют нерастворимые комплексы с ДНК, связывая, по-видимому, молекулы ДНК в поперечно сшитые агрегаты путем хелатирования с фосфатными группами соседних цепей. Денатурированная нагреванием ДНК осаждается ионами свинца [74].

Фосфолипиды в почве практически нерастворимы, поскольку они обычно существуют в виде комплексов с металлами и в виде других неорганических комплексов [5].

Реакции сорбции

Хорошо известна сорбция фосфатов и полифосфатов на поверхностях твердых фаз, в частности минералов [81]. Сорбция фосфатов глинами происходит с помощью двух механизмов – химического связывания анионов на положительно заряженных поверхностях частиц глины и замещения фосфатами двуокиси кремния, содержащейся в глине [3]. Нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, нуклеопротеиды и инозитолфосфаты сильно сорбируются бентонитами и каолинами [13, 31]. За сорбцию органических фосфатов на глине почвы, вероятно, ответственны такие функциональные группы, как –OH, –COOH, –CHO, $-CONH_2$, $-NH_2$, –SH и COOM [87]. По-видимому, сорбционные явления играют важную роль в биологическом распаде органических фосфатов в окружающей среде.

Относительно влияния глины почвы на распад органического вещества существуют самые различные точки зрения. Ваксман [85] отмечает усиленный распад некоторых органических веществ в присутствии глины и делает вывод о том, что распад биологических веществ катализируется благодаря наличию адсорбционных центров в глинистых минералах [87]. Вместе с тем полагают, что белки в присутствии глин [53] распадаются более медленно, возможно, за счет связывания каких-то гидролитически активных центров фермента при сорбции. Боуэр [13] нашел, что ферментативное дефосфорилирование нуклеиновых кислот и гуаниновых нуклеотидов в присутствии глин значительно уменьшается.

Ингибирование ферментативного гидролиза глицерофосфата в присутствии глины связано, вероятно, с адсорбцией на ней фермента, а не субстрата [55], а в случае ферментативного гидролиза нуклеотида и фитата, по-видимому, справедливо обратное предположение [52].

Химический гидролиз

Фосфаты сахаров. Несмотря на то что фосфаты сахаров играют важную биологическую роль, о механизме их гидролиза в водном растворе имеются лишь ограниченные данные. Тщательные исследования α-D-глюкозо-1-фосфата [25] показали, что сначала при уменьшении pH от 8,0 до 4,0 скорость гидролиза увеличивается медленно, а затем при дальнейшем уменьшении pH — очень быстро. Скорость рассматриваемого гидролиза определяется двумя реакциями: а) реакцией с одновалентным анионом и дальнейшим расщеплением связи P — O и б) реакцией с нейтральной молекулой и расщеплением связи C — O [16]. Поскольку фосфатная группа в глюкозо-1-фосфате присоединена к гидроксильной группе полуацеталя, а в глюкозо-6-фосфате — к группе первичного спирта, вполне возможны различия в механизме и скоростях гидролиза этих соединений. Если глюкозо-1-фосфат устойчив в щелочи, то глюкозо-6-фосфат под действием щелочи подвергается довольно быстрому гидролизу, вероятно, посредством β-элиминирования [15]. В общем альдозо-1-фосфаты стабильны в щелочной среде, тогда как фосфаты сахаров, имеющие свободную альдегидную группу, нестабильны [22].

Довольно тщательно изучен механизм катализируемого щелочью распада D-глюкозо-6-фосфата. Среди продуктов его гидролиза найдены 6-фосфат D-глюкометасахариновой кислоты, D-фруктозо-6-фосфат и D-глицеральдегид-3-фосфат [23]. D-фруктозо-6-фосфат подвергается в дальнейшем обратной альдольной реакции и в результате образуются глицеральдегид-3-фосфат и диоксиацетон. Конечными продуктами этой цепи являются молочная кислота и ортофосфат [28]. Дегани и Хэлман [24] сравнили эту реакцию с анаэробным ферментативным метаболизмом эфира, который оказался чрезвычайно сходным с ней. Отсюда возникло интересное предположение, что в процессе химической эволюции метаболические пути возникли раньше, чем ферменты, обеспечивающие этот метаболизм в настоящее время [24].

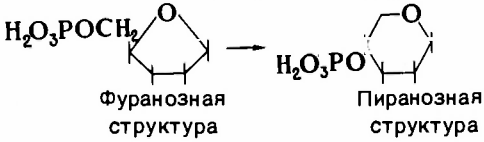
При различных значениях pH был изучен гидролиз D-фруктозо-1-фосфата и D-фруктозо-1,6-дифосфата. Распад углеродной цепи этих соединений происходит одновременно с разрывом фосфоэфирных связей [28].

Некоторые фосфорные эфиры углеводов, в частности эфиры низших сахаров, химически нестабильны. Например, очень нестабильны в кислой среде фосфаты дезоксисахара, особенно если сахар находится в фуранозной форме [76]. Так, при pH 4 и 23°C период полужизни

биохимически важного 2-дезокси-α-D-эритропентафуранозилфосфата составляет всего 10–15 мин [30].

Значительный биохимический интерес, который представляют некоторые кетозо-1-фосфаты, стимулировал изучение их кислотного гидролиза. Обычно кетозофосфаты гидролизуются в кислоте быстрее, чем соответствующие им альдозофосфаты [76]. Так, 3- и 6-фосфаты 2-дезокси-D-галактозы гидролизуются значительно быстрее, чем соответствующие фосфаты D-галактозы [29]. В щелочной среде кетозо-3-фосфаты значительно менее устойчивы, чем 5-фосфаты, – вероятно, за счет того, что происходит отщепление фосфатной группы в β-положении по отношению к карбонилу [45].

Некоторые сахара типа дезоксирибозы и гексозы нестабильны в процессе миграции фосфатов [76]. Происходящие при этом превращения сопряжены с другими различными реакциями. Считается, что движущей силой процесса миграции фосфатов в сахарах является нередко происходящее превращение фуранозы в пиранозу [76]:



Фуранозная структура — Пиранозная структура

В растворе пиранозная структура фосфата сахара термодинамически выгоднее (табл. 3).

Нуклеиновые кислоты и нуклеотиды. При протекании в определенной последовательности реакций, приводящих в конце концов к высвобождению ортофосфата, прежде всего разрушается вторичная структура нуклеиновых кислот. Рентгеноструктурный анализ показал, что важную роль в стабилизации вторичной структуры играют водородные связи между парами оснований [34, 54]. Эти водородные связи разрушаются при повышении температуры, при обработке препарата кислотой или щелочью и при уменьшении ионной силы до 10^{-4} М [54]. В структуре ДНК разрыв водородных связей приводит к раскручиванию двойной спирали и в конце концов к разделению двух комплементарных цепей. Вторичная структура РНК близка к структуре отдельной цепи полинуклеотидов [51]; в настоящее время она изучена значительно меньше, чем вторичная структура ДНК.

ДНК, так же как и некоторые РНК, например ди- и триадениловые кислоты, стабильны в умеренно щелочной среде [47]. Более жесткая обработка горячей щелочью приводит к образованию смесей олигодезоксинуклеотидов из ДНК и промежуточных 2′,3′-циклических

фосфатов из РНК в результате трансфосфорилирования [54]. Мягкий кислотный гидролиз нуклеиновой кислоты дает мононуклеотиды по механизму, сходному с тем, который характеризует щелочное расщепление. При жестком гидролизе РНК образуются в основном пуриновые основания и пиримидиновые нуклеотиды [82]. Под действием гидроокисей металлов и таких нуклеофильных соединений, как гидразины и гидроксиламины, РНК гидролизуется до нуклеозидов, нуклеотидов и олигонуклеотидов. Эти реакции детально рассмотрены в обзоре Михельсона [54].

Таблица 3

Скорости гидролиза некоторых фосфорорганических соединений [50]

Соединение	Константа[1] $K \cdot 10^3$	Температура гидролиза, °С	Среда	Форма эфирной группы
2-амино-2-дезокси-D-глюкозо-6-фосфат	86	26	1 н. H_2SO_4	Динатриевая соль N-ацетила
2-дезокси-D-рибозо-5-фосфат	50	100	1 н. HCl	Свободная кислота
D-рибофуранозо-5-фосфат-1-пирофосфат[2]	30	65	Ацетатный буфер, pH 4,0	—
β-лактозилфосфат	6	37	1 н. HCl	Бариевая соль
D-1,3-дифосфоглицерат	26	38	Вода	Свободная кислота
α-D-рибофуранозилфосфат	1,25	20	0,01 н. HCl	" "
D-маннитол-1-фосфат	<0,5	100	1 н. HCl	" "

[1] Константа K равна числу 0,30, деленному на время в минутах для 50%-ного гидролиза эфирной связи.
[2] Для пирофосфатной группы.

Мононуклеотиды, появляющиеся при гидролизе нуклеиновых кислот, в щелочной среде распадаются далее с образованием соответствующих нуклеозидов и неорганического фосфата [54]. Полагают, что эта реакция протекает с отщеплением гликозила, а затем и фосфата. Присутствие фосфатной группы способствует стабильности гликозильной связи в нуклеотидах в условиях кислотного гидролиза [54]. В кислой среде пиримидиновые нуклеотиды значительно устойчивее, чем

пуриновые, и высвобождение неорганического фосфата из пуриновых нуклеотидов происходит гораздо быстрее [54]. В общем, для того чтобы гидролиз протекал в заметной степени, условия должны быть достаточно жесткими. Например, большинство 5'-рибонуклеотидов стабильно в течение нескольких дней при 100°С и pH 3, 5, 7 или 9 [46].

Были определены кинетические параметры расщепления нуклеозид-2',3'-фосфатов, которых подвергали гидролизу в присутствии pH 4—9. При температуре выше 100°С и pH ниже 7 продукты фосфомоноэфира первого порядка и при повышенных температурах (> 82°С) в интервале При температуре выше 100°С и pH ниже 7 продукты фосфомоноэфира быстро гидролизуются до нуклеозидов и неорганического фосфата[1].

Исследован распад никотинамидадениндинуклеотида (НАД) в различных средах. В щелочных условиях образуются никотинамид, а также АДФ и неорганический фосфат [35]. При кипячении в течение 10—15 мин в присутствии 0,01 М карбоната натрия НАД полностью разрушается. В нейтральных условиях скорость гидролиза при 100°С сильно меняется в зависимости от типа буфера, используемого для поддержания постоянного pH. Константы скорости гидролиза при нейтральном pH с использованием азотистых оснований в качестве буферов были значительно ниже, чем полученные с такими буферами, как фосфат, β-глицерофосфат и пирофосфат [4].

Если такие ангидриды кислот, как уксусный ангидрид и фосфорилхлорид, легко гидролизуются водой при физиологических значениях pH, то биологические ангидриды в этих условиях, например аденозинтрифосфат и 3'-фосфоаденозин-5'-фосфосульфат (ФАФС), относительно стабильны [9]. Возможно, что при таких pH они существуют в стабильной дианионной форме. При активации ферментами протонирование фосфорильного кислорода или комплексообразование с ионами металла должно приводить к образованию активного сульфата или фосфата, способных участвовать соответственно в сульфировании или фосфорилировании [9].

Фосфолипиды. Некоторые фосфолипиды, такие, как фосфатидная кислота, сравнительно нестабильны, особенно в кислой среде. Гидролитическое расщепление подобных соединений происходит с помощью внутримолекулярного воздействия фосфатной группы и в случае ацилового эфира может быть весьма быстрым. Дистеароилфосфатидная кислота полностью разлагается до свободной жирной кислоты и глицерофосфорной кислоты после 5 мес хранения [33]. Щелочной гидролиз фосфатидной кислоты в отличие от кислотного гидролиза протекает без миграции фосфатной группы [80].

Миоинозитолфосфаты почв очень стабильны, особенно в сильнощелочной среде [5]. Стабильность этих эфиров в слабощелочной среде зависит от числа и положения фосфатных групп в молекуле. Инозитолмонофосфат стабилен при pH 7,5, а миоинозитол в подобных условиях медленно гидролизуется [26].

Ферментативные превращения

Скорость разложения и превращения органических фосфатов, встречающихся в природе, значительно увеличивается в присутствии соответствующих ферментов. Самые разнообразные ферменты, выделенные в настоящее время из растений и животных, способны катализировать различные реакции с участием органических фосфатов. Одни ферменты вызывают только разложение, другие катализируют синтез или превращения биологически важных молекул. В природе реакции биосинтеза часто происходят за счет органических фосфатов, т.е. на стадии биосинтеза ферменты попутно катализируют разложение промежуточных фосфатов. Примеры подобных ферментов и участвующих только в разложении фосфатов приведены в табл. 4.

Окислительно-восстановительные реакции

При окислительно-восстановительных превращениях природных органических фосфатов с участием фосфора наибольшее значение имеет окислительное фосфорилирование. Биохимическое значение этого явления заключается в преобразовании энергии, полученной в результате переноса электронов в процессе окислительно-восстановительных реакций, приводящему к образованию высокоэнергетических фосфатов [11].

Предложена следующая схема окислительного фосфорилирования в биологических системах [66]:

$$AH_2 + B + X \rightleftarrows A \sim X + BH_2(OX),$$
$$A \sim X + \Phi_н \rightleftarrows A + X \sim \Phi,$$
$$X \sim \Phi + АДФ \rightleftarrows X + АТФ,$$

где энергия переноса электронов ($AH_2 \rightarrow BH_2$) передается промежуточному продукту $A \sim X$, содержащему высокоэнергетическую связь.

Хотя в литературе на этом не акцентируется внимание, химические реакции переноса фосфорила, включающие окислительные стадии, наверняка должны участвовать в превращении органических фосфорных

Таблица 4

Классификация ферментов, способных разлагать и преобразовывать биологические органические фосфаты [51]

Класс ферментов	Функция	Объем воздействия (субстраты)	Примеры
I. Оксидоредуктазы	Катализ окислительно-восстановительных реакций	А. Доноры CH—OH-группы	D-глюкозо-6-фосфат:НАДФ—оксидоредуктаза
		Б. Доноры карбонильной группы.	D-глицеральдегид-3-фосфат:НАД—оксидоредуктаза (фосфорилирующая)
II. Трансферазы	Катализ реакций переноса групп	А. Группы с одним атомом углерода	Карбамоилфосфат: L-аспартат — карбамоилтрансфераза
		Б. Карбонильные группы	D-седогептулозо-7-фосфат:D-глицеральдегид-3-фосфат—гликольальдегидтрансфераза
		В. Фосфорсодержащие группы	АТФ:глюкозо-6-фосфотрансфераза
		Г. Ацильные группы	Ацетил-КоА:ортофосфат — ацетилтрансфераза
		Д. Гликозильные группы	Мальтоза:ортофосфат — глюкозилтрансфераза
		Е. Пентозильные группы	Пуриннуклеозид: ортофосфат—рибозилтрансфераза
III. Гидролазы	Катализ гидролиза фосфорорганических соединений	А. Ортофосфорные моноэфиры	Фосфогидролаза моноэфиров ортофосфорной кислоты
		Б. Ортофосфорные диэфиры	Фосфогидролаза ортофосфорных диэфиров
		В. Пирофосфаты	Пирофосфат—фосфогидролаза
		Г. Полифосфаты	АТФ—фосфогидролаза

Продолжение табл. 4

Класс ферментов	Функция	Объем воздействия (субстраты)	Примеры
IV. Лиазы	Каталитическое взаимодействие групп по двойным связям (присоединение и отщепление)	А. Связи C—C	Оротидин-5'-фосфат—карбокси-лиаза
		Б. Альдегидная группа	Кетозо-1-фосфат—альдегид-лиаза
V. Изомеразы	Катализ изомеризации	А. Углеводы и их производные	D-рибулозо-5-фосфат—3-эпимераза
VI. Лигазы	Катализ конденсации двух молекул	А. Образование связей C—O	L-тирозин:ТРНК—лигаза (АМФ)
		Б. Образование связей C—S	Ацетат:КоА—лигаза (АМФ)
		В. Образование связей C—N	Ксантозин-5'-фосфат: аммиак — лигаза (АМФ)
		Г. Образование связей C—C	Пируват:двуокись углерода—лигаза (АДФ)

соединений в окружающей среде. Примерами известных реакций такого типа являются [58]:

Перенос фосфата (–Ф): S + АТФ → S – Ф + АДФ (S – субстрат).

Перенос макроэргического фосфата (~Ф): S + АТФ → S~Ф + АДФ.

Перенос макроэргического пирофосфата (–Ф~Ф): S + АТФ → → S – Ф~Ф + АМФ.

Высокоэнергетическая фосфатная связь облегчает окисление биохимических соединений. Так, окислительно-восстановительный потенциал превращения ацетальдегида в ацетат имеет большую отрицательную величину, в то время как фосфорилирование увеличивает E_0' на 200–400 ед. Это увеличение E обеспечивает протекание реакции в физиологических условиях под действием ферментов [58].

Реакции, вызываемые излучением

Видимый свет. Поле деятельности радиобиохимии быстро расширяется и теперь включает воздействие как видимого и ультрафиолетового, так и ионизирующего излучения на биологические макромолекулы. Из фосфорсодержащих макромолекул нуклеиновые кислоты наименее устойчивы к воздействию излучения. Действительно, важные биологические генетические изменения, происходящие под действием излучения, связаны с модификацией нуклеиновых кислот. Фотохимические и радиационно-химические реакции фосфорных соединений подробно обсуждаются в обзоре Хэлмана [32], причем в нем рассмотрены только вещества, важные в биологическом отношении.

Под действием видимого света в присутствии Fe^{3+} РНК вирусов распадается, и при 0°С и нейтральном pH она теряет инфекционность. В этих условиях, по-видимому, происходит разрыв гликозидных и фосфодиэфирных связей [71], а основания РНК разрушаются.

Ультрафиолетовый свет и другие виды излучения. Биологические эффекты ультрафиолетового света рассмотрены в обзорах Шугара [69] и Уэкера [84]. Облучение ДНК ультрафиолетом приводит к образованию димеров двух прилегающих друг к другу тиминовых оснований [34]. Ультрафиолетовое облучение РНК вызывает димеризацию урацила [83]. При облучении водных растворов ДНК могут необратимо разрываться водородные связи, а между двумя комплементарными полинуклеотидными цепями [54] могут появляться ковалентные.

Для разрушения ДНК до степени, достаточной, чтобы обнаружить это химическими средствами, необходимы большие дозы ультрафиолетового излучения. Если же необходимо обнаружить эффекты

небольших доз, то в распоряжении исследователя должны быть чувствительные биологические тесты, например связанные с действием ферментов. Облучение высокомолекулярной ДНК приводит к деполимеризации и разрыву водородных связей. При облучении рентгеновскими лучами (200 кВ) происходит разрыв межнуклеотидных фосфатных связей [21] под действием радикалов, образующихся в результате облучения рентгеном водного растворителя.

Если рентгеновскими лучами облучать растворы нуклеотидов, то начинают протекать в определенной последовательности сложные реакции. Свободные радикалы, образованные при первичном расщеплении молекул воды, атакуют нуклеотиды; при этом выделяются аммиак и нестабильные фосфатные эфиры [21, 68]. Облучение γ-лучами ^{60}Co вызывает распад полинуклеотидов в насыщенных кислородом растворах с образованием 5'-фосфатных групп и освобождением неорганических фосфатов [86]. γ-Облучение рибомононуклеотидов в водном растворе приводит к их полимеризации, вероятно, благодаря образованию фосфодиэфирных связей [78]. Более подробное изложение вопросов радиационной химии составных частей нуклеиновых кислот читатель найдет в специальном обзоре [64].

При облучении рентгеновскими лучами (200 кВ) α- и β-глицерофосфаты расщепляются с высвобождением неорганического фосфата. Кроме того, из α-формы образуется диоксиацетонфосфат, а из β-формы — фосфатный эфир, неустойчивый в кислоте при повышенных температурах [68].

Облучение гидрофосфатидилхолина в отсутствие воздуха приводит к расщеплению карбоксильной связи эфира и образованию жирных кислот и производных холинфосфата [32].

РАСПАД ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ В ПОЧВЕ

Опыты с меченными фосфатами показали, что твердая фаза почвы находится в динамическом равновесии с растворами в почве, причем скорость обмена ионами между ними довольно велика [12]. В связи с этим концентрация фосфора в почве остается постоянной, несмотря на его постоянный обмен между микроорганизмами и растениями. Биологическое разложение органических фосфорных соединений в почве в значительной степени обусловлено комбинированным воздействием почвенной микрофлоры и свободных ферментов, присутствующих в почве.

Свободные ферменты выделяются в почву живущими там организмами. Некоторые из ферментов — экзоферменты — выделяются в почву живыми клетками, другие — внутриклеточные — попадают в почву

только после гибели и разрыва клеточной стенки синтезирующего их организма. Поскольку ферменты — это белки, после выделения они могут включиться в пищевую цепь и снова участвовать в метаболизме почвенных организмов. Существенно то, что многие ферменты остаются в почве активными и сохраняются там в течение некоторого времени [72].

Поскольку довольно трудно различить активности свободных ферментов и ферментов, являющихся частью организмов или связанных с ними, происхождение рассматриваемых выше активностей ферментов пока неясно. Но уже есть сообщения о наличии в почве ферментативной активности, приводящей к распаду фосфорорганических соединений [72], причем дерново-подзолистые почвы содержат гораздо больше гидролитических ферментов, чем кислые [6].

Из почв выделены микроорганизмы, способные разлагать различные нерастворимые фосфорные соединения. Такие бактерии, как *Bacillus* и *Pseudomonas*, образуют фосфатазы, которые разлагают глицерофосфаты, нуклеиновые кислоты и фитин [42]. С помощью многих бактериальных штаммов высвобождается до 100% фосфора фитина и 50% фосфора нуклеиновых кислот, а некоторые фосфолипиды в конце концов растворяются ими. По-видимому, источником энергии, требуемой для разложения органических фосфатов почвы микроорганизмами, служат углеводы. Считают, что способность переводить органические фосфорные соединения в растворимое состояние присуща всем почвенным микроорганизмам [42], и пока нет данных, указывающих на существование морфологических или физиологических групп, специализированных именно в этом направлении [77].

Ряд фосфорсодержащих соединений, в том числе нуклеиновые кислоты, фосфатидилхолин и фитин, при добавлении в почву дефосфорилируются [62]. Сообщалось, что РНК в этом отношении более стабильна, чем ДНК [8]. Микрофлора почвы быстро разлагает добавленные в нее нуклеотиды и нуклеиновые кислоты [20] (табл. 5).

Органические фосфорные соединения почвы со временем постепенно минерализуются [20]. Однако Бирч [10] нашел, что в течение 3 мес не было заметной минерализации растительного органического фосфора. Минерализация некоторых органических фосфатов почвы рассмотрена в обзоре Косгроува [20].

РАСПАД ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ В ВОДЕ

Органические фосфаты в природных водах присутствуют в растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии [38]. Примерно 30% фосфора водорослей и связанных с ними организмов устойчивы к распаду

и образуют трудно перерабатываемый материал в донных осадках природных водоемов. Этот материал, по-видимому, в дальнейшем разлагается и постепенно используется со скоростью не более нескольких процентов в год [3].

О механизме и кинетике разложения органических фосфорных соединений в природных водоемах нет ни количественных, ни даже качественных данных.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЛЕНАМИ ЭКОСИСТЕМЫ

Обычно растения и животные непосредственно не используют природные органические фосфаты почвы [2], но они зависят от микроорганизмов, которые разлагают эти соединения до неорганических

Таблица 5

Разложение фосфорорганических соединений в почве [62]

Добавки к почве	Органический фосфор, %	Кислоторастворимый неорганический фосфор, млн$^{-1}$			
		0 дней	5 дней	45 дней	90 дней
Фосфатидилхолин (соевая мука)	0,526	28,5	32,0	41,5	45,5
РНК	7,80	25,5	79,0	56,0	62,5
Фитин	19,10	25,5	24,0	40,0	65,0

фосфатов. Хорошо известно, что бактерии и грибы способны в самых различных условиях гидролизовать конденсированные фосфаты до ортофосфатов [19, 40, 67]. Такие моно- и диэфиры фосфорных кислот, как фосфаты сахаров и нуклеиновые кислоты, легко дефосфорилируются микроорганизмами (табл. 2). Неорганический ортофосфат, образованный в этих реакциях, может затем ассимилироваться высшими растениями или животными или снова использоваться низшими формами. Морские бактерии способны использовать до 80%, а диатомовые водоросли до 40% растворенного неорганического фосфата [39].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrash H.I., Cheung C.S., Davis I.C.*, Biochem., 6, 1298, 1967.
2. *Alexander M.*, Introduction to Soil Microbiology, Wiley, New York, 1964.
3. American Water Works Association, "Final Report, Water Quality Division Committee on Nutrients in Water", J. Am. Water Works Assoc., 62, 127, 1970.

4. *Anderson B.M., Anderson C.D.*, J. Biol. Chem., **238**, 14–75, 1963.
5. *Anderson G.*, "Nucleic Acids, Derivatives, and Organic Phosphates", in Soil Biochemistry, *McLaren A.D., Peterson G.H., Eds.*, New York, 67–90, 1967.
6. *Aseeva I.V., Vanyarkho V.A.*, Biol. Nauk., **11**, 128, 1969; Chem. Abstr., **72**, 77991t, 1970.
7. *Barber R., Noble M.*, Biochem. Biophys. Acta, **123**, 205, 1966.
8. *Bartholomew M.V., Goring C.A.I.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **13**, 238, 1948.
9. *Benkovic S.J., Hevey R.C.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4971, 1970.
10. *Birch H.F.*, Plant Soil Sci., **15**, 347, 1961.
11. *Blackburn G.M., Cohen J.S.*, "Chemical Oxidative Phosphorylation", in Topics in Phosphorus Chemistry, **6**, *Grayson M., Griffith E.J.*, Eds., Wiley, New York, 1968.
12. *Bowen H.J.M.*, Trace Elements in Biochemistry, Academic Press, London, 1966.
13. *Bower C.A.*, Iowa State College Engineering Experimental Station Bulletin No. 362, 1949.
14. *Bromfield S.M.*, Aust. J. Agric. Res., 12, 111, 1961.
15. *Brown D.M., Hayes F., Todd A.R.*, Chem. Ber., 90, 936, 1957.
16. *Bunton C.A., Llewellyn D.R., Oldham K.G., Vernon C.A.*, J. Chem. Soc., 3588, 1958.
17. *Butzow J.J., Eichorn G.L.*, Biopolym., **3**, 95, 1965.
18. *Cassaigne A.*, Recherches sur les Acides Aminoalkylphosphoniques, Imprimerie E. Drouillard, Bordeaux, 1968.
19. *Clesceri N.L., Lee G.F.*, Air Water Pollut., 9, 723, 1965.
20. *Cosgrove D.J.*, "Metabolism of Organic Phosphates in Soil", in Soil Biochemistry, *McLaren A.D., Peterson G.H.*, Eds., Dekker, New York, 216–228, 1967.
21. *Daniels M., Scholes G., Weiss J., Wheeler C.M.*, J. Chem. Soc., 226, 1957.
22. *Degani C., Halmann M.*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4075, 1966.
23. *Degani C., Halmann M.*, Israel J. Chem., **5**, 59P, 1967.
24. *Degani C., Halmann M.*, Nature, **216**, 1207, 1967.
25. *Desjobert A.*, Bull. Soc. Chim. Biol., **33**, 42, 1951.
26. *Desjobert A.*, Bull. Soc. Chim. Biol., **36**, 1293, 1954.
27. *Eichhorn G.L., Butzow J.J.*, Biopolym., **3**, 79. 1955
28. *Ferrier R.J., Guthrie R.D.*, Carbohydrate Chemistry, Part I, Mono-, Di-, and Trisaccharides and Their Derivatives, The Chemical Society, London, 55–56, 1969.
29. *Foster A.B., Overend W.G., Stacey M.*, J. Chem. Soc., 980, 1951.
30. *Friedkin M., Roberts D.*, J. Biol. Chem., **207**, 257, 1954.
31. *Goring C.A.I., Bartholomew W.U.*, Soil Sci., 74, 149, 1952.
32. *Halmann M.*, "Photochemical and Radiation-Induced Reactions of Organophosphorus Compounds", in Topics in Phosphorus Chemistry, 4, *Grayson M., Griffith E.J.*, Eds., Wiley, New York, 1967.
33. *Hanahan D.J.*, Lipide Chemistry, Wiley, New York, 1960.
34. *Harbers E., Domagk G.F., Muller W.*, Introduction to Nucleic Acids – Chemistry, Biochemistry and Functions, Reinhold, New York, 1968.
35. *Hilvers A.G., van Dam K.*, Biochem. Biophys. Acta, 81, 394, 1964.

36. *Horiguchi M., Kandatsu M.*, Agric. Biol. Chem., **28**, 408, 1964.
37. *Hurwitz C., Rosano C.L., Peabody R.A.*. Biochem. Biophys. Acta, **72**, 80, 1963.
38. *Hutchinson G.E.*, A Treatise on Limnology, I, Wiley, New York, 1957.
39. *Johannes R.E.*, Limnol. Oceanogr., 9, 224, 1964.
40. *Karl-Kroupa E., Callis C.F., Seifter E.*, Ind. Eng. Chem., **49**, 2061, 1957.
41. *Kittredge J.S., Roberts E.*, Science, **164**, 37, 1969.
42. *Kobus J.*, Rocz. Nauk Poln., Ser. D91, **5**, 1961; Chem. Abstr., **66**, 6417, 1962.
43. *Kohrana H.G.*, Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest, Wiley, New York, 1961.
44. *Koshland D.E.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2286, 1952.
45. *Kosower E.M.*, Molecular Biochemistry, McGraw-Hill, New York, 1962.
46. *Kuriyama C., Fushizaki M., Murata K.*, Eiyo To Shokuryo, 17, 337, 1965; Chem. Abstr., **64**, 9988, 1966.
47. *Lane B.G., Butler G.C.*, Biochem. Biophys. Acta, 33, 281, 1959.
48. *Larsen S.*, "Soil Phosphorus", in Advances in Agronomy, *Norman A.G.*, Ed., 19, Academic Press, New York, 179–182, 1967.
49. *Lewak S., Szabo L.*, J. Chem. Soc., 3795, 1963.
50. *Maher G.C., Wolfrom M.L.*, "Carbohydrate Phosphate Esters", in Handbook of Biochemistry, *Sober H.A.*, Ed., Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, D34–D38, 1969.
51. *Mahler H.R., Coraes E.H.*, Biological Chemistry, Harper and Row, New York, 1966.
52. *Mattingly G.E.G., Talibudeen O.*, "Progress in the Chemistry of Fertilizer and Soil Phosphorus", in Topics in Phosphorus Chemistry, **4**, *Grayson M., Griffith E.J.*, Eds., Wiley, New York, 157–290, 1967.
53. *Mattson S.*, Soil Sci., **23**, 41, 1932.
54. *Michelson A.M.*, The Chemistry of Nucleosides and Nucleotides, Academic Press, London, 1963.
55. *Mortland M.M., Gieseking J.E.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 16, 10, 1952.
56. *Murakami Y., Tanaka M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 122, 1966.
57. *Nanninga L.B.*, J. Phys. Chem., 61, 1144, 1957.
58. *Needham A.E.*, The Uniqueness of Biological Materials, Pergamon Press, New York, 1965.
59. *Oestreich C.H., Jones M.M.*, Biochem., 6, 1515, 1967.
60. *Ogata K., Imada A., Nakao Y.*, Agric. Biol. Chem., 26, 586, 1962.
61. *Omura T.*, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 28, 240, 1954.
62. *Pearson R.W., Norman A.G., Ho C.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 6, 168, 1941.
63. *Picard J.*, Trait. Biochem. Gen., 3, 451, 1967.
64. *Ponnamperuma A.*, U.S. Energy Commission UCRL 10053, 1962.
65. *Quin L.D.*, "The Carbon – Phosphorus Bond", in Topics in Phosphorus Chemistry, **4**, *Grayson M., Griffith E.J.*, Eds., Wiley, New York, 23–48, 1967.
66. *Racker E.*, Mechanisms in Bioenergetics, Academic Press, New York, 1965.
67. *Scharpf L.G., Jr., Kichline T.P.*, J. Agric. Food Chem., 17, 787, 1967.
68. *Scholes G., Taylor W., Weiss J.*, J. Chem. Soc., 235, 1957.
69. *Shugar D.*, The Nucleic Acids, III, Academic Press, New York, 1960.
70. *Sillen L.G., Martell A.E.*, Stability Constants of Metal Ion Complexes, Special Publ. No. 17, The Chemical Society, London, 1964.

71. *Singer B., Fraenkel-Conrat H.*, Biochem., 4, 226, 1965.
72. *Skujins J.J.*, "Enzymes in Soil", in Soil Biochemistry, *McLaren A.D., Peterson G.H.*, Eds., Dekker, New York, 1967.
73. *Stern K.G., Steinberg M.A.*, Biochim. Biophys. Acta, 11, 553, 1953.
74. *Stevens V.L., Duggan E.L.*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5703, 1957.
75. *Strominger J.L.*, "The Biosynthesis of Bacterial Cell Walls", in The Bacteria, III, *Gunsalus I.C., Stanier R.Y.*, Eds., Academic Press, New York, 1962.
76. *Szabo L.*, "The Synthesis and Reactions of Phosphorylated Deoxy Sugars", in Deoxy Sugars, Advances in Chemistry, *Gould R.F.*, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1968.
77. *Szember A.*, Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Lublin – Polonia, 15, 133, 1960; Chem. Abstr., 57, 17168, 1961.
78. *Torres R.E.*, Anal. Fac. Quim. Farm., Univ. Chile, 14, 41, 1962; Chem. Abstr., 59, 5858, 1963.
79. *Trapmann H., Devani M.*, Enzymol., 28, 65, 1964.
80. *Uhlenbrock J.H., Verkade P.E.*, Rec. Trav. Chim., 72, 558, 1953.
81. *Van Wazer J.R.*, Ed., Phosphorus and its Compounds, II, Interscience, New York, 1961.
82. *Vischer E., Chargaff E.*, J. Biol. Chem., 176, 715, 1948.
83. *Wacker A., Weinblum D., Träger L., Moustafa Z.H.*, J. Mol. Biol., 3, 790, 1961.
84. *Wacker A.*, Prog. Nucleic Acid Res., 1, 369, 1963.
85. *Waksman S.A.*, Humus, Origin, Chemical Composition and Importance in Nature, Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland, 1936.
86. *Ward J.F., Urist M.M.*, Int. J. Radiat. Biol., 12, 209, 1967.
87. *Wayman C.H.*, "Adsorption on Clay Mineral Surfaces", in Principles and Applications of Water Chemistry, *Faust S.D., Hunter J.V.*, Eds., Wiley, New York, 127–168, 1967.
88. *Zubay G., Doty P.*, Biochim. Biophys. Acta, 29, 47, 1958.

24

ФОСФОР В ПИТАНИИ ЧЕЛОВЕКА

Л. Мэчлин

Департамент жизненных проблем, отдел новых предприятий,
"Монсанто компани", Сент-Луис, штат Миссури

ФУНКЦИЯ

В организме взрослого человека содержится приблизительно 650 г фосфора. Около 86% его находится в виде гидроксилапатита $3Ca_3(PO_4)_2Ca(OH)_2$ – очень твердого труднорастворимого фосфата кальция, который составляет минеральную часть костей и зубов. Таким образом, главная функция фосфора связана с ростом и поддержанием целостности костной ткани и зубов [1–3]. Остальной фосфор находится в мягких тканях, где он выполняет следующие функции:

1. Участвует в анаболических и катаболических реакциях, что видно из роли фосфата в образовании высокоэнергетических соединений (например, АТФ) и фосфорилированных промежуточных продуктов углеводного обмена, а также из его роли в структуре РНК.

2. Служит предшественником фосфолипидов, которые играют важную роль в образовании клеточных мембран и в регуляции их проницаемости.

3. Служит предшественником в синтезе генетически важных соединений, в частности ДНК.

4. Участвует в создании буферной емкости жидкостей и клеток тела.

Обсуждение роли фосфора в мягких тканях затрагивает почти все области современной биохимии и, разумеется, выходит за рамки данной главы.

ВСАСЫВАНИЕ И МЕТАБОЛИЗМ

По-видимому, большая часть, если не весь фосфор, всасывается в организме человека в виде свободных фосфатов. Всасыванию предшествует гидролиз под действием фосфата . Обычно всасывается около 70% потребляемого с пищей фосфора. Полифосфаты не всасываются, хотя кишечные бактерии гидролизуют 10–20% пищевых полифосфатов до свободного фосфата. Количество всасываемых фосфатов обратно пропорционально количеству кальция и других элементов, образующих нерастворимые соли фосфора. Однако даже при высоком потреблении кальция (более 2 г/сут) у детей всасывается более 60% содержащегося в пище фосфора [4]. Механизм всасывания фосфора

в желудочно-кишечном тракте неизвестен. С повышением уровня фосфатных ионов в просвете кишечника всасывание линейно увеличивается [5] – реакция, типичная для процессов, подобных диффузии. У животных витамин D не влияет на всасывание неорганического фосфора, но способствует усвоению фитатного фосфора [6].

Имеются данные [7], что при переваривании казеина выделяются фосфопептиды, которые эффективно связывают ионы кальция и других металлов. Фосфопептид кальция хорошо растворим и легко всасывается в желудочно-кишечном тракте животных [8] и детей [9]. Кальций, связанный в такой форме, в некоторых случаях способствует обызвествлению костей, что позволяет обходиться без введения витамина D в случаях рахита у детей. Высокая усвояемость кальция из молока по сравнению с неорганическим кальцием может быть частично связана с образованием подобного комплекса.

Таблица 1

Фосфаты в нормальной плазме [10]

Фосфат	Содержание P, ммоль/л	Доля общего содержания, %
Свободный HPO_4^{2-}	0 50	43,0
Свободный $H_2PO_4^-$	0,11	10,0
Связанный с белком	0,14	12,0
$NaHPO_4^-$	0,33	29,0
$CaHPO_4^-$	0,04	3,0
$MgHPO_4^-$	0,03	3,0
Всего	1,15	100,0

Большая часть фосфора в плазме находится в ионизованной форме [10] (табл. 1). В противоположность кальцию концентрация фосфора в плазме изменяется с возрастом, диетой и гормональным состоянием. У взрослых она составляет 2,5–4,3 мг/100 мл, у детей – 5,0–6,0 мг/100 мл [11].

Главным органом выделения фосфатов являются почки. Человек весом 70 кг при диете, содержащей 900 мг фосфора в сутки, выделяет с мочой 600 мг фосфора.

Фосфор в моче, находится в основном в виде неорганических фосфатов. Для окисления сахара необходим фосфор, поэтому после потребления углеводов наблюдается временное понижение концентрации фосфатов в сыворотке и в моче. При интенсивных катаболических процессах, происходящих в тканях, при голодании и ацидозе освобождается значительное количество фосфора, который выводится из организма почками.

Выведение фосфатов с мочой уменьшается при недостаточном поступлении их с пищей, при лактации и гипопаратиреозе. Оно увеличивается при избытке витамина D, гиперпаратиреозе и при различных нарушениях в почечных канальцах.

ИСТОЧНИКИ ПИТАНИЯ

Основные источники фосфора в обычном питании – мясо, рыба, домашняя птица, яйца и хлеб (табл. 2 и 3). Пища, богатая белком

Таблица 2

Примерные количества суточного потребления кальция и фосфора [12, 47, 51]

Вид пищи	Кальций, мг/сут	Фосфор, мг/сут
Хлебобулочные изделия	101	205
Продукты из немолотого зерна	27	137
Яйца	25	99
Свежие овощи	41	140
Корнеплоды	17	16
Молоко	642	548
Домашняя птица	25	384
Свежая рыба	25	356
Мука	30	274
Макароны	24	14
Рис	2	16
Мясо	3	548
Моллюски	30	3
Сухие бобы	2	27
Свежие фрукты	8	54
Картофель	37	82
Консервированные фрукты	16	5
Фруктовые соки	4	5
Консервированные овощи	5	27
Всего	1051	2940

и кальцием, богата также и фосфором. Фосфор содержится в растениях в виде фитина (кальций-магниевой соли инозитолгексафосфата) или фитиновой кислоты. Процент общего фосфора, содержащегося в виде фитина, значительно меняется в различных видах съедобных растений: в злаках 40–90, в бобовых 5–72, во фруктах 0–16, в орехах 12–50, в корнеплодах 5–25 [13].

Большая часть фитиновой кислоты злаковых присутствует в оболочках зерен, отрубях. При помоле различных злаков удаляются разные количества фитиновой кислоты, например при помоле пшеницы – около 90% фосфора фитина. Вместе с тем полированный рис содержит

Таблица 3

Содержание фосфора и кальция в обычной пище [12]

Виды пищи	Примеры	Кальций, мг/100 г	Фосфор, мг/100 г	Ca/P
Мясо	Говядина, вырезка жареная	12	250	0,05
	Свинина, ветчина жареная	10	236	0,04
Домашняя птица	Жареная	9	201	0,04
Рыба	Палтус жареный	16	248	0,06
	Треска жареная	31	274	0,11
	Тунец консервированный	16	190	0,08
Злаки и продукты из злаков	Овсяные блюда	9	57	0,16
	Рис белый вареный	10	28	0,36
	Хлеб белый пшеничный	84	254	0,33
	Хлеб белый	70	87	0,80
Яйца	Яйцо	54	205	0,26
Молочные продукты	Молоко цельное	118	93	1,26
	Сыр "чеддер"	750	478	1.57
	Сырковая масса	94	152	0,62
Корнеплоды	Картофель	7	53	0,13
	Свекла	14	23	0,61
Зелень	Салат	20	22	0,90
Бобовые	Горох вареный	23	99	0,23
	Бобы Лима вареные	47	121	0,39
	Бобы сухие консервированные	68	121	0,56
	Фасоль вареная	50	37	1,35
Фрукты	Яблоки	7	10	0,70
	Персики	9	19	0,47

значительные количества фитинового фосфора. Последний всасывается не так легко, как неорганический фосфор. Полагают, что фитаза, – фермент, гидролизующий фитиновую кислоту до инозитола и фосфата, – в желудочно-кишечном тракте отсутствует, но присутствует в продуктах и остается активной во время приготовления пищи [14]. Усвояемость фосфора фитина, поступившего с пищей, исследована еще недостаточно. Однако игнорировать фитин как источник фосфора нельзя; уже в нескольких работах [14–16] показано, что по меньшей мере 50% фосфора фитина довольно хорошо усваивается. В таких странах,

как Индия, где злаки составляют основную часть продуктов питания, 60% всего потребляемого фосфора организм получает в виде фосфора фитина. Типичная пища индийцев содержит большое количество как общего фосфора (до 2 г в сутки), так и фосфора фитиновой кислоты (около 1 г в сутки).

ПИЩЕВЫЕ ПОТРЕБНОСТИ

Опыты на животных ясно показали, что поступление фосфора с пищей необходимо для роста [17], а также для предотвращения образования камней в почках [18]. Стало ясно также, что все биологически важные органические соединения могут быть синтезированы в теле животных из простых ортофосфатов, находящихся в пище [19]. Длительные исследования по влиянию на человека пищи с малым содержанием фосфора не проводились. Поэтому потребность в фосфоре для людей экспериментально еще не определена. Вместе с тем несколько национальных и международных агентств установили минимальные нормы по потреблению фосфора, в частности Управление продовольствия и питания Национального исследовательского совета США [20] исходило при этом из следующих положений.

Изучение фосфора совместно с кальцием вполне оправданно, поскольку именно эти элементы составляют главным образом минеральную часть костей и зубов. Зубы и кости нуждаются в особенно больших количествах этих элементов во время роста. Отношение кальция к фосфору в костях равно 2:1. Кроме костей и зубов, фосфор содержится в крови и клетках в виде растворимого фосфатного иона, а также в липидах, белках, углеводах и ферментах, переносящих энергию. Отношение Ca/P в костях, равное 2:1, наводит на мысль, что это, по-видимому, идеальное отношение, в котором кальций и фосфор должны содержаться в продуктах питания, особенно во время роста организма. Однако гораздо более высокое отношение Ca/P в мягких тканях, а также тот факт, что при потреблении обычной пищи фосфор неизменно всасывается в таком же или в большем количестве, чем кальций [21–23], говорят в пользу рекомендованных норм фосфора, эквивалентных нормам кальция для всех возрастных групп, кроме грудных детей (табл. 4).

Анализ норм фосфора для грудных детей показал, что обильное потребление фосфора (например, при искусственном вскармливании) нередко ведет к возникновению гипокальциемической тетании на первой неделе жизни [24–25]. Отношение Ca/P в коровьем молоке равно 1,2:1, тогда как в женском молоке оно равно 2:1. Современные данные свидетельствуют о том, что для грудных детей отношение

Ca/P в пище должно быть 1,5:1. Для детей более старшего возраста норма фосфора повышается примерно до 80% нормы кальция, т.е. до отношения Ca/P в коровьем молоке. Это согласуется с тем фактом, что грудным детям в качестве главного продукта питания полезно коровье молоко.

Таблица 4

Рекомендованные суточные нормы потребления кальция и фосфора [17]

Возраст, годы		Кальций, г	Фосфор, г
Грудные дети	0–1/6	0,4	0,2
	1/6–1/2	0,5	0,4
	1/2–1	0,6	0,5
Дети	1–2	0,7	0,7
младшего	2–6	0,8	0,8
и среднего	6–8	0,9	0,9
возраста	8–10	1,0	1,0
Мужчины	10–12	1,2	1,2
	12–18	1,4	1,4
	18–75+	0,8	0,8
Женщины	10–12	1,2	1,2
	12–18	1,3	1,3
	18–75+	0,8	0,8
Во время беременности		+0,4	+0,4
При кормлении		+0,5	+0,5

Сообщалось о фосфорном истощении у больных, которых длительно лечили невсасывающимися антацидными препаратами (нейтрализаторами кислот) типа гидроокисей магния и алюминия [26]. Такие препараты нарушают всасывание фосфора в желудочно-кишечном тракте, что приводит к гипофосфатемии (усиленному всасыванию кальция) и гиперкальцемии (патологической резорбции кальция и фосфора из костной ткани). Клинически при этом наблюдается потеря аппетита, слабость, боли в костях, а также нарушение умственной деятельности.

СООТНОШЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ В ПИЩЕ

Кальций

Значение отношения Ca/P в пище обсуждалось в течение многих лет [23, 27, 28]. В последнее время подчеркивалось, что в идеальном случае это отношение для человека находится между 2:3 и 1:1 и что любое значительное отклонение от него чревато опасными последствиями. Предполагают, что при высоком отношении Ca/P нарушается

главным образом всасывание кальция, возможно, с образованием при этом растворимого фосфата кальция в желудочно-кишечном тракте. Это положение подтверждается в первую очередь результатами, полученными в опытах на животных. Опыты на людях показали, что добавление большого количества фосфора в пищу почти не оказывает влияния на всасывание кальция [29]. Основываясь на исследовании Мальма [29], некоторые диетологи [27, 30] пришли к выводу, что различия в отношении Ca/P в большинстве продуктов не имеют практического значения в питании человека.

Для новорожденных детей, однако, слишком большое отношение Ca/P может быть опасным. Тетания у новорожденных, которую можно лечить введением в организм солей кальция, исследовалась в течение многих лет. Она связана с употреблением в пищу коровьего молока, в сыворотке которого содержится мало кальция и много фосфора [24, 25, 31, 32]. В коровьем молоке отношение Ca/P гораздо ниже, чем в женском (табл. 5). Более того, при добавлении фосфора, как известно, уменьшается содержание кальция в крови [31]. Очевидно, новорожденные особенно чувствительны к высокому уровню фосфора (устанавливающемуся в результате потребления коровьего молока), при котором может появиться гипокальцемическая тетания.

Вместе с тем содержание фосфора в женском молоке так низко, что у новорожденных (в первую неделю) процессы обызвествления костей, а также развития мягких тканей нередко задерживаются.

Таблица 5

Содержание кальция и фосфора в коровьем и женском молоке в первые дни кормления

	Кальций, мг/100 мл	Фосфор, мг/100 мл	Ca/P
Женское молоко (от 1 до 5 дней кормления)[24]	19,7	8,7	2,26
Женское молоко [12]	33,0	14,0	2,35
Коровье молоко (свежее, снятое, неразбавленное) [24]	122,0	96,0	1,27
Продукты из коровьего молока с нормальным разбавлением [24]	52,0	53,0	1,00

В этом возрасте добавление фосфора в пищу грудных детей способствует всасыванию кальция и его удерживанию в организме [33].

При добавлении в белый хлеб фосфора в виде фитата натрия наблюдалось уменьшенное всасывание кальция [34]. ^{45}Ca всасывался быстрее при употреблении в пищу продуктов, бедных фитатами (манная крупа), чем при употреблении продуктов, богатых фитатами (овсяная мука)

[35, 36]. Однако фитат натрия имеет даже большее значение для ослабления всасывания кальция, чем фитин из овса. Фитаты, добавленные в виде кислоты или в виде растворимой соли, очевидно, нарушают всасывание кальция в желудочно-кишечном тракте человека, в то время как фитаты в пище не столь существенны в этом отношении. От содержания фитатов в пище зависит необходимое количество в ней кальция. Если пища богата фитатами и бедна кальцием, то поглощение кальция уменьшается [37]. Считают, что в США нет необходимости добавлять фитин в пищу [38], но в странах с низким потреблением кальция и с высоким потреблением фитатов, таких, как Индия, роль последних в питании сильно возрастает.

Магний

По данным экспериментов на животных при высоком содержании фосфора нарушается всасывание магния [39] и, следовательно, увеличивается потребность организма в магнии для предотвращения обызвествления почек, аорты и других мягких тканей [39—43]. В присутствии кальция также нарушается всасывание магния. Влияние кальция и фосфора на потребность организма в магниии аддитивно [44]. Однако на людях подобные исследования не проводились. В настоящее время еще невозможно связать эти данные непосредственно с проблемой образования мочевых камней у человека и относящимися к ней клиническими явлениями.

Железо

Всасывание железа, кальция и фосфора зависит от относительных количеств каждого элемента в пище [45]. Всасывание железа может упасть до уровня менее 3% при потреблении пищи с низким содержанием кальция и высоким содержанием фосфора и фитиновой кислоты. Ограничивающее влияние фосфатов и фитиновой кислоты на поглощение железа уменьшается при избытке железа и (или) кальция. При избытке кальция в пище и малом потреблении фосфора всасывание железа уменьшается, тогда как оно увеличивается при большом потреблении и кальция, и фосфатов.

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПИЩЕ, НА КАРИЕС ЗУБОВ И ПЕРИОДОНТИТ

Кариес

Многочисленные эксперименты на животных показали, что различные фосфаты, содержащиеся в хлебе и других пищевых продуктах или добавленные к воде, вызывают существенное (на 90% и более)

уменьшение кариеса [46]. Введение фосфатов в виде таблеток или через желудочный зонд не дает подобного эффекта, что свидетельствует о местном действии фосфатов. Очевидно, фосфаты замещают карбонаты поверхностных слоев эмали, и это делает ее более кислотоустойчивой. На человеке это влияние доказать труднее. Дальдеруп [46] считает, что, "хотя в данный момент нет необходимости в добавлении фосфатов к различным продуктам, которые человек использует в пищу, представляется оправданным выбирать пищу, богатую фосфатом, если она бедна сахаром".

Периодонтит

Периодонтит – болезнь десен, которая может привести к выпадению зубов. Существует общее мнение, что бактериальные бляшки и зубной камень являются основой и непосредственной причиной периодонтита. Хенриксон [47] и Крук и др. [48], однако, обнаружили, что как при недостатке кальция в пище, так и при избытке фосфора происходит резорбция костной ткани. Поражаются прежде всего челюсти, где резорбция костной ткани выражена особенно сильно. Данные наблюдения заставляют признать, что первичным поражением при периодонтите является интенсивная резорбция костной ткани зубных альвеол в результате недостатка кальция в пище.

Обзор норм питания в США в 1955 г. показал, что производство продуктов, содержащих кальций, составляет 1,05 г на душу населения в день (табл. 2). Это превышает рекомендации Министерства продовольствия и питания (табл. 4). Однако, поскольку пищевые отбросы довольно велики, а распределение продуктов очень неравномерно, значительная часть населения США, возможно, получает меньше кальция, чем рекомендовано нормами. Известно, что в нашей пище содержится довольно большой избыток фосфора (в среднем отношение кальция к фосфору равно 1:2,8) (табл. 2). В экспериментах на животных обнаружено, что даже при оптимальном содержании кальция в пище в присутствии избыточного фосфора содержание кальция в крови понижается, что ведет к вторичному гиперпаратиреозу и заболеваниям костей. Отношение Ca/P 1:2,8, найденное для продуктов питания в США, близко к отношению, при котором у животных развивается тяжелая форма остеопении с периодонтитом [49]. Хенриксон [47] установил, что пищевой рацион, в котором содержание кальция соответствует или даже превышает стандартные рекомендации, но при этом фосфора в нем больше, чем кальция, оказывает столь же разрушительное влияние на костную систему, как и рацион с дефицитом кальция.

Остается установить, действительно ли высокий уровень фосфора в продуктах питания США представляет значительную опасность в этиологии периодонтита. Обзор норм питания в США в 1965 г. показал [50], что с 1955 по 1965 г. производство молока в США сократилось на 10%, а производство мяса увеличилось на 10%. Молоко является основным источником кальция в пище, а мясо — богатейшим источником фосфора, поэтому соотношение фосфора и кальция в пище меняется в худшую сторону. Вот почему были бы своевременными более определенные доказательства гипотезы о том, что избыточный по сравнению с кальцием фосфор в пище может привести к периодонтиту.

Лэнг [52], однако, считает, что максимальная безвредная доза фосфора составляет 6,6 г/сут. Поскольку суточное потребление фосфора человеком редко превышает 4 г, на основании данных этого автора можно сделать вывод, что опасность, связанная с избыточным потреблением фосфора, невелика.

Заключение

Фосфор встречается в относительно больших количествах во многих продуктах, например в мясе, молоке, рыбе, яйцах, бобах и злаках. Поэтому о недостатке этого элемента в организме человека беспокоиться не приходится. Гораздо существеннее проблемы, связанные с относительным избытком фосфора. В частности, избыток по отношению к кальцию может вызвать гипокальциемическую тетанию у новорожденных. У взрослых избыток препятствует поглощению железа и, вероятно, вызывает периодонтит. У животных при избытке фосфора по отношению к магнию увеличивается потребность в пище, богатой магнием, и усиливается из-за недостатка магния обызвествление мягких тканей (например, образование мочевых камней). Следует подчеркнуть, что единственным доказанным последствием избытка фосфора у человека является гипокальциемическая тетания у новорожденных. Однако, как следует из опытов на животных, избыток фосфора, возможно, имеет значение в этиологии мочевых камней и периодонтита, и поэтому в данном направлении необходимы более широкие медицинские исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neuman W.F., Neuman M.W.*, The Chemical Dynamics of Bone Mineral, University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1958.
2. *McClean F.C., Urist M.R.*, Bone, An Introduction to the Physiology of the Skeleton, University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1958.

3. *Irving J. T.*, "Dynamics and Function of Phosphorus", in Mineral Metabolism II, *Comar C. L.*, *Bronner F.*, Eds., Academic Press, New York, Part A. Chapter 18, 249, 1964.
4. *Lutwak L.*, *Laster L.*, *Fox M.*, *Whedon G.D.*, Am. J. Clin. Nutr., **14**, 76, 1964.
5. *McHardy G.J.R.*, *Parsons D.R.*, Q.J. Exp. Physiol., **41**, 398, 1956.
6. *Pileggi V.J.*, *DeLuca H.F.*, *Steenbock H.*, Arch. Biochem. Biophys., **58**, 194, 1955.
7. *Mellander O.*, Nutr. Rev., **13**, 161, 1955.
8. *Mellander O.*, *Isaksson B.*, Acta Soc. Med. Ups., **55**, 239, 1950.
9. *Mellander O.*, Acta Soc. Med. Ups., **55**, 247, 1950.
10. *Walser M.*, J. Clin. Invest., **40**, 723, 1961.
11. *Rasmussem H.*, Textbook of Endocrinology, *Williams R.H.*, *Ed.*, Saunders, Philadelphia, Pennsylvania, 847, 1968.
12. *Watt B.K.*, *Merrill A.L.*, Composition of Foods, Handbook No. VIII, U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C., 1963.
13. *Harris R.S.*, Nutr. Rev., **13**, 257, 1955.
14. Anonymous, Nutr. Rev., **25**, 218, 1967.
15. *McCance R.A.*, *Widdowson E.M.*, J. Physiol., **101**, 44, 1943.
16. *Kurier P.*, *Swaminathan M.*, *Subrahmanyan V.*, Ann. Biochem. Exp. Med., **21**, 41, 1961.
17. *Osborne J.B.*, *Mendel L.B.*, J. Biol. Chem., **34**, 131, 1918.
18. *Schneider H.*, *Steenbock H.A.*, J. Biol. Chem., **128**, 159, 1939.
19. *McCollum E.V.*, Am. J. Physiol., **25**, 120, 1909.
20. Recommended Dietary Allowances, Seventh Edition Publication 1694, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1968.
21. *Patton M.B.*, *Wilson E.D.*, *Leichserring J.M.*, *Norris L.M.*, *Dienhart C.M.*, J. Nutr., **50**, 373, 1953.
22. *Schofield F.A.*, *Williams D.E.*, *Monell E.*, *McDonald B.B.*, *Brown E.*, *McLeod E.L.*, J. Nutr., **59**, 561, 1956.
23. *Sherman H.C.*, Calcium and Phosphorus in Foods and Nutrition, Columbia University Press, New York, 1947.
24. *Gardner L.I.*, *MacLachlen E.A.*, *Pick W.*, *Terry M.L.*, *Butler A.M.*, Pediatrics, **5**, 228, 1950.
25. *Gardner L.I.*, Pediatrics, **9**, 534, 1952.
26. *Lotz M.*, *Zisman E.*, *Barter F.C.*, New England J. Med., **278**, 409, 1968.
27. *Harris R.S.*, *Nizel A.E.*, J. Dent. Res., **43**, 1090, 1964.
28. *Wasserman R.H.*, Fed. Proc., **19**, 636, 1960.
29. *Malm O.J.*, Scand. J. Clin. Lab. Invest., **5**, 75, 1963.
30. FAO/WHO Expert Group, Calcium Requirements, WHO Technical Report Series No. 230, Rome, 16–17, 1962.
31. *Bakwin H.*, Am. J. of Diseases of Children, **54**, 1211, 1937.
32. *Oppe T.E.*, *Redstone D.*, Lancet, **1**, 1045, 1968.
33. *Widdowson E.M.*, *McCance R.A.*, *Harrison G.E.*, *Sutton A.*, Lancet, 1250, 1963.
34. *McCance R.A.*, *Widdowson F.M.*, J. Physiol., **101**, 44, 1942.
35. *Bronner F.*, *Harris R.S.*, *Maletskos C.J.*, *Benda C.E.*, J. Nutr., **59**, 393, 1956.
36. *Bronner F.*, *Harris R.S.*, *Maletskos C.J.*, *Benda C.E.*, J. Nutr., **54**, 523, 1954.
37. *Brine C.L.*, *Johnston F.A.*, J. Am. Diet. Assoc., **31**, 883, 1955.

38. *Harris R.S.*, Nutr. Rev., **13**, 257, 1955.
39. *Meyer D.L., Forbes R.M.*, J. Nutr., **93**, 361, 1967.
40. *McKay E.M., Oliver J.*, J. Med., **61**, 319, 1935.
41. *Hamuro Y.*, J. Nutr., **101**, 635, 1971.
42. *Bunce S., Reeves P.G., Oba T.S.*, J. Nutr., **88**, 406, 1965.
43. *Bunce G.E., Jenkins K.J., Phillips P.H.*, J. Nutr., **76**, 17, 23, 1962.
44. *Morris E.R., O'Dell B.L.*, J. Nutr., **81**, 175, 1963.
45. Anonymous, Nutr. Rey., **25**, 218, 1967.
46. *Dalderup L.M.*, World Rev. Nutr. Diet., **7**, 72, 1967.
47. *Henrikson P.*, Acta Odontol. Scand. Suppl., 50, **26**, 1968.
48. *Krook L., Lutwak L., Henrikson P., Whalen J.*, Cornell Nutrition Conference, Buffalo, N.Y., November, 10, 1970.
49. *Krook L., Lowe J.E.*, Path. Vet., Suppl., 1, **1**, 1964.
50. U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 62–17, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1968.
51. Dietary Levels of Households in the United States, U.S. Department of Agriculture, Household Food Consumption Survey 1955, Report No. 6, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1–68, 1957.
52. *Lang K.*, Medizin und Ernaehrung, **2**, 49, 1961.

25

БИОМИНЕРАЛОГИЯ ФОСФАТОВ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Д. Мак-Коннелл

Университет штата Огайо, Колумбус

Еще сравнительно недавно биоминералогии не уделяли должного внимания ни биологи, ни физики. Несмотря на живой интерес, который вызвала эта наука в последнее десятилетие, ее положение сейчас можно сравнить с положением минералогии глинистых пород примерно полвека тому назад.

Конечно, имелись краткие руководства, подобные работам Кларка и Уилера [12] и А.П. Виноградова [95], но в этих работах в основном лишь перечислялись в таблицах неорганические окислы, содержащиеся в золе различных организмов или их твердых частях (внутреннем или наружном скелете). Данные, которые приводятся в подобных работах, могут послужить ключом к определению типа содержащихся в этих структурах минералов, однако из-за полиморфизма, основываясь только на составе, нельзя сказать ничего определенного об их кристаллическом строении даже в том случае, когда предполагается, что какой-то индивидуальный состав представлен одной твердой фазой. Например, Кларк [11] приводит результаты анализа вещества крабов и креветок, в котором содержание трикальцийфосфата варьировало от 15 до 50%, однако минералы, входящие в состав этих организмов, так и остались неопределенными [54].

Помимо отмеченной трудности, существует и другая, не менее важная. Она связана с тем, что в результате изоморфного замещения одна и та же твердая фаза может иметь разный состав. Таким образом, необходимо ясно представлять себе, что минералогия как наука основана на тщательном и глубоком изучении не только химического состава, но и кристаллической структуры минералов.

Несмотря на существование многочисленных, чрезвычайно тонких аналитических методик, кристаллохимия минералов (изучение их структуры и состава) развивается не столь быстро по двум причинам: во-первых, из-за сложности объектов изучения и, во-вторых, из-за недостаточной подготовленности или отсутствия теоретических знаний у многих исследователей. В связи с тем что апатиты

входят в минеральную часть зубов и костей живых организмов, вопросами кристаллохимии минералов часто занимаются не кристаллохимики, а исследователи смежных специальностей (например, медики и биологи).

Мы обсудим лишь общие проблемы биоминералогии. Следует отметить, что некоторые карбонаты, например два основных минерала арагонит и кальцит, изучены довольно подробно, особенно в отношении их второстепенных компонентов, таких, как окислы магния и стронция. Полученные данные, вероятно, помогут в исследованиях, имеющих большое значение для палеоэкологии, морской геохимии и других связанных с ними наук, особенно если эти данные сочетаются со сведениями по изотопному составу.

Однако даже при работе с такими превосходными объектами, как раковины пластинчатожаберных, возникают определенные трудности и остается много неясных вопросов, касающихся содержания ватерита и некоторых гидратированных карбонатов, в состав которых входят, в частности, не Ca^{2+} и Mg^{2+}. а иные катионы. Мы упомянули здесь о тщательно изученных карбонатных биоминералах не только для того, чтобы резче выявить пробелы в биоминералогии фосфатов, но также и потому, что в естественных условиях осаждение фосфатов всегда связано с вездесущим ионом CO_3^{2-}.

И в самом деле, каждый из нас может наглядно убедиться в тесной связи между биохимией и неорганической химией на примере двуокиси углерода, входящей в состав самых разнообразных органических и неорганических соединений. Следовательно, любая синтетическая система, в которой не учитывается наличие карбонат- или бикарбонат-ионов, не соответствует реальному положению вещей, и, хотя карбонатная группа может входить, а может и не входить в состав минерала, следует всегда предусматривать влияние этих ионов, поскольку двуокись углерода является конечным продуктом метаболизма животных.

Биоминералогия — наука не новая, однако не лишне напомнить, в чем ее суть. Минерал в соответствии с большей частью определений представляет собой твердую фазу, которая встречается в природе и имеет четко установленные физические и химические свойства. В отличие от минерала порода гетерогенна (обычно в нее входит несколько минералов) и является составной частью земной коры. Сразу же возникает вопрос: почему мы добавляем приставку "био", если минерал уже представляет собой естественное неорганическое твердое тело?

По традиции геологи изучают минералы абиогенного происхождения и преднамеренно исключают из определений минерала все то,

что явно связано с живой материей. Таким образом, некоторые авторы выделяют биоминералогию как самостоятельную науку с единственной целью — подчеркнуть ее связь с живой материей. Большинство геологов, к несчастью, не уделяют должного внимания этой науке, возможно, потому, что они всецело поглощены петрографией и петрологией магматических, метаморфических и осадочных пород. Вместе с тем физики не в состоянии мгновенно ориентироваться в мириадах живых существ, образующих биоминералы. Список таких существ включает все виды от бактерий до человека, и окончательный анализ биоминералов потребует весьма солидных знаний по биологической химии.

Наиболее отважную группу исследователей, пожалуй, лучше всего можно охарактеризовать как ученых-медиков. И хотя их работы многочисленны и объемисты, большая часть материала, как правило, экспериментально недостаточно обоснована, и поэтому они не вносят сколько-нибудь значительного вклада в развитие биоминералогии.

ФОСФАТНЫЕ БИОМИНЕРАЛЫ

Если не считать определенных бактерий, то способность к связыванию фосфатов принадлежит исключительно царству животных. Насколько сейчас известно, не существует ни одного высшего растения, образующего отложения неорганических фосфатов, которые были бы аналогичны отложениям карбонатов у известковых водорослей или кремнезема в створках диатомовых. И хотя фосфор играет в жизни растений весьма важную роль, они, по-видимому, не запасают больших количеств фосфатов в виде относительно слабо растворимых неорганических соединений.

Вместе с тем некоторые морские беспозвоночные способны накапливать фосфаты. Живущие в настоящее время плеченогие, относящиеся к роду *Lingula*, имеют франколитовые раковины [65], а некоторые моллюски и членистоногие образуют скелет из фосфата кальция [54]. Помимо ископаемых беззамковых плеченогих, в сущности все остатки конодонтов, обнаруженные в осадочных пластах, содержат фосфаты, причем весьма вероятно, что такой состав они имели при жизни, хотя, возможно, в них находились бо́льшие количества фтора. В других случаях, если ископаемые остатки и содержат фосфаты, мы, по сути дела, не уверены, что изначально они не были органическими или известковыми (о чем можно предполагать по существующим до настоящего времени родственным группам).

Мак-Коннел [57] свел в таблицу минералы, "вероятно, встречающиеся в фосфоритах", т.е. в осадочных породах, которые подвержены метасоматозу только при низких температурах. Такие минералы

(образующиеся при атмосферных или физиологических температуре и давлении) с некоторыми необходимыми исправлениями и дополнениями приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фосфатные минералы, образующиеся, вероятно, в физиологических условиях

Минерал [1]	Состав	Литература
Брушит*	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	[74, 89]
Монетит*	$CaHPO_4$	[80]
Витлокит*	β-$Ca_3(PO_4)_2$	[5, 89]
Даллит*	Карбонатгидроксилапатит	[6, 60]
Франколит	Карбонатфторапатит	[65]
Дернит	Na-содержащий карбонатапатит	[55]
Льюистонит	K-содержащий карбонатапатит	[55]
Бобьеррит*	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	[25]
Вивианит*	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	[21, 98]
Ньюбериит*	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	[50, 89]
Струвит*	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$	[5a, 50, 89]
Стеркорит*	$NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$	Найден в гуано; см. систему Дэна [2]
Ханнайит*	$Mg_3(NH_4)_2H_4(PO_4)_4 \cdot 8H_2O$	[25, 50]
Диттмарит	$(NH_4)MgPO_4 \cdot H_2O$	[73]
Фосфорросслерит	$MgHPO_4 \cdot 7H_2O$	[26, 30]
Шертелит*	$Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	[25]
Коллинсит*	$Ca_2(Mg, Fe)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	[98]
Месселит*	$Ca_2Fe(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	[8]
Крандаллит*	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	[78]
Миллисит*	$(Na, K)\,CaAl_6(PO_4)_4(OH)_9 \cdot 3H_2O$	[78]
Вардит*	Сходен с миллиситом	[17, 35, 78]
Таранакит*	Сильно гидратированный фосфат (Al, Fe) с K, Na, NH_4, Ca	[50, 74]
Монтгомерит*	$Ca_2Al_2(PO_4)_3(OH) \cdot 7H_2O$	[71]
Оверит*	$Ca_3Al_8(PO_4)_8(OH)_6 \cdot 15H_2O$	[44]
Бразилианит*	$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$	[94]
Миниюлит*	$KAl_2(PO_4)_2(OH, F) \cdot 4H_2O$	[32]
Гордонит*	$MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$	[45, 77]
Дависонит [4]	$Ca_3Al(PO_4)_2(OH)_3 \cdot H_2O$ (?)	[43]
Энглишит*	Гидрат фосфата Ca, K и Al	[43]
Лехиит	Сильно гидратированный фосфат Al, Ca и (Na, K)	[43]
Церулеолактит	$CaAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$	[20]
Кингит*	$Al_3(PO_4)_2(OH, F)_3 \cdot 9H_2O$	[40, 75]
Взвеллит*	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	[21, 29]
Варисцит*	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ (ромбическая сингония)	[9, 56]
Метаварисцит*	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ (моноклинная сингония)	[9, 56]

Минерал[1]	Состав	Литература
Баррандит*	$(Al, Fe)PO_4 \cdot 2H_2O$ (ромбическая сингония)	[1, 9, 56]
Клинобаррандит	$(Al, Fe)PO_4 \cdot 2H_2O$ (моноклинная сингония)	[1, 9, 56]
Стренгит*	$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (ромбическая сингония)	[1, 3, 9, 39, 56]
Фосфосидерит*	$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (моноклинная сингония)	[1, 3, 9, 39, 56]
Воксит*	Гидратированный феррофосфат алюминия	См. систему Дэна[2]
Метавоксит*	То же	То же
Паравоксит*	"	См. систему Дэна[2], [77]
Бераунит*	$Fe_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ (?)	[19, 21, 72]
Какоксенит*	$Fe_4(PO_4)_3(OH)_3 \cdot 12H_2O$ (?)	[39, 92]
Тинтикит*	$Fe_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$	[87]
Сиглоит*	$(Fe^{2+}Fe^{3+})Al_2(PO_4)_2(O, OH) \cdot 8H_2O$	[36]
Барбосалит*	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(PO_4)_2(OH)_2$	[49]
Лаубманнит*	Оксифосфат железа	[72]
Дюфренит*	Основной фосфат Fe^{2+} и Fe^{3+}	[27, 72]
Рокбриджеит*	То же	[39, 47, 72]
Кирилловит*[5]	$NaFe_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$	[48, 76, 88]
Лейкофосфит*	Гидратированный феррифосфат K	[3, 85]
Аналаит*	$Ca_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	[21, 98]
Митридатит*	Гидратированный феррифосфат Ca	[10]
Кальциоферрит	$Ca_2Fe_2(PO_4)_3(OH) \cdot 7H_2O$	[71]
Ефремовит	Гидратированный феррифосфат Ca	[14]
Ардеалит	$CaHPO_4CaSO_4 \cdot 4H_2O$	[83]
Бредлеит*	$Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$	[16]
Визеит*	Гидратированный алюминий-фосфатсиликат Na и Ca	[58]
Крибергит	Гидратированный фосфат-сульфат Al	[13]
Дестинезит*[6]	Гидратированный фосфат-сульфат железа	[4]
Диадохит*[6]	То же	[4]
Эгейит	Гидратированный феррифосфат Ca	См. систему Дэна[2]
Боржицкит	Гидратированный феррифосфат Ca (аморфный)	То же
Фашерит	То же	"
Азовскит	Гидратированный феррифосфат	"
Боливарит	Гидратированный фосфат Al (аморфный)	[93, 94a]
Вашегиит*	Гидратированный фосфат Al	[21, 41]
Эвансит	Гидратированный фосфат Al (аморфный)	[41]

Продолжение табл. 1

Минерал[1]	Состав	Литература
Дельвоксит	Гидратированный фосфат Fe (аморфный)	[4]
Ришеллит*[7]	Гидратированный феррифосфат Ca	[66, 92]

[1] Минералы, отмеченные звездочкой, включены в "Inorganic Index to the Powder Diffraction File", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 812, 1969.

[2] Ссылка на систему Дэна относится к работе *Palache C., Berman H., Frondel C.*, The System of Mineralogy, 7th ed., 2, Wiley, New York. 1124, 1951. Однако имеется еще одна важная работа: *Strunz H.*, Mineralogische Tabrllen, 5 th ed., Akademische Verlagsgesellschaft, Geest and Portig, Leipzig, 621, 1970.

[3] Порошкообразная форма названа неомесселитом.

[4] Первоначально известен как деннисонит.

[5] Порошкообразная форма названа авелиноитом.

[6] Порошкообразные формы получены для дестинезита (диадохита).

[7] Порошкообразная форма получена в результате нагревания, по существу, аморфного материала.

Настоящий перечень длиннее списка минералов Мак-Конелла, хотя и ограничивается фосфатами только широко распространенных элементов. В таблицу не включены минералы, содержащие значительные количества бериллия (уралолит), бора (симанит), меди (самплеит), лития (таворит), марганца (струнцит), цинка (гопеит) и др. Кроме того, не приведены минералы, в состав которых входят уран, ванадий, редкоземельные элементы и элементы, обнаруживаемые у живых организмов лишь в микроколичествах.

Минералы, выделенные в табл. 1 жирным шрифтом, могут непосредственно образовываться в условиях, при которых протекают биохимические реакции. Другие минералы, называемые вторичными, синтезируются, например, в условиях биохимического изменения фосфатов в пегматитах. В результате биогеохимических процесссов, включающих взаимодействие экскрементов позвоночных (главным образом птиц) с породами различного типа, образуются фосфаты алюминия и железа. Подробный обзор, касающийся этого процесса, опубликован Хатчинсоном [37].

Следует упомянуть также о работе Хазмана и др. [32], посвященной фосфатам алюминия и железа, содержащим калий и аммиак, хотя тот факт, что они были приготовлены искусственным путем, не позволяет с уверенностью говорить об их тесном родстве с другими видами минералов; весьма полезные данные, касающиеся различных удобрений, можно почерпнуть из работы Лера и др. [46].

Для минералов, приведенных в табл. 1, существуют различные синонимы. Описание некоторых из них уже не соответствует

современным данным. В таблицу помещены отдельные "аморфные" фосфаты алюминия и железа, такие, как боливарит [93], о которых неизвестно, связаны ли они с биохимическими процессами или нет.

Патологическая минерализация

Хотя гопеит $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ опущен в табл. 1, есть сообщение о том, что он входит в состав мочевых камней [79]. В данном случае, однако, можно заподозрить поступление в организм избыточного количества цинка, что, по-видимому, связано с каким-то заболеванием неизвестной этиологии.

Помимо оксалатных, у человека образуются почечные камни, в бо́льших или меньших количествах содержащие фосфаты. По данным Лонсдейл и др. [53], эти камни состоят в основном из кальций- и магнийаммонийфосфатов. Некоторые из фосфатных минералов имеют менее устойчивых предшественников. Например, октакальцийфосфат $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, который в природе встречается только в мочевых или желчных камнях, легко гидролизуется с образованием апатита.

Как сообщают Лагергрен [42], а также Прин и Фрондел [80], им не удалось обнаружить ньюбериит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ в мочевых камнях. Это дало основание предположить [53], что ньюбериит имеет вторичное происхождение, являясь продуктом разложения струвита $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Из других идентифицированных фосфатов в камнях содержится апатит, витлокит $\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$ и брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Считают, что апатиты не содержат карбонат-ионов, однако при исследовании по методу автора все образцы различных апатитов дают положительную реакцию на эти ионы. Основная предосторожность, которую необходимо соблюдать при выполнении данного метода, состоит в том, чтобы поддерживать достаточно низкую величину pH. Это предотвращает выход двуокиси углерода из твердой фазы и немедленное ее растворение в жидкой. Весьма вероятно, что карбонаты per se не встречаются в мочевых камнях. По этому поводу Лагергрен [42] отмечает: "Более того, карбонаты никогда и не входили в состав камней, которые не содержали апатитов".

Условия, способствующие возникновению мочевых камней, изучены плохо, но Лонсдейл [53] склонна считать, что образование камней зависит главным образом от таких факторов, как относительная растворимость, величина pH и температура; в то же время она отмечает, что на растворимость оксалата кальция эти факторы влияют незначительно. По мнению Лондсдейл, либо ведделит, либо уэвеллит служат ядрами, вокруг которых скапливаются осаждающиеся фосфаты путем эпитаксического нарастания.

Все упомянутые выше вопросы непременно должны быть выяснены; вместе с тем физиологическая среда, в которой протекают процессы минерализации, отличающиеся чрезвычайной сложностью, также заслуживает пристального внимания.

Ниже в связи с образованием зубного камня мы будем говорить о том, что определенные биологически активные соединения могут действовать на осаждение фосфатных минералов как катализаторы или ингибиторы; некоторые бактерии также оказывают влияние на этот процесс [15, 81]. И в самом деле, ионы пирофосфата в моче, по мнению Флейша и др. [22], сильно подавляют образование мочевых камней.

По данным Германа и др. [33], в мочевых камнях может содержаться фтор, причем преимущественно в апатитовой фазе, которая, как известно, характеризуется сродством к этому элементу.

Камни, обнаруживаемые у животных, состоят из упомянутых выше фосфатных минералов, но, кроме того, камни в кишечнике содержат соединения, состав которых представляет собой нечто среднее между бобьеритом $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и вавианитом $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Согласно Файну и др. [18], у кроликов была обнаружена кальцификация роговицы с отложением фосфатов кальция (апатиты); полагают, что подобное явление встречается и у человека.

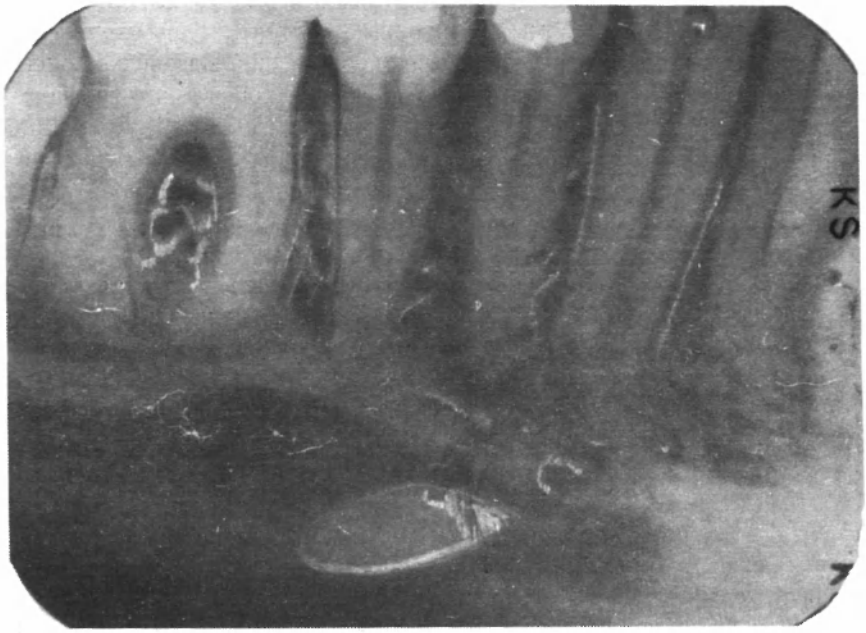
В различных тканях и органах человека могут формироваться твердые образования, основным компонентом которых чаще всего бывают карбонатапатиты. Капен и др. [7] обнаружили, что при экспериментальном гипервитаминозе у крупного рогатого скота после 3 нед введения витамина D в дозе 30 млн. USP-единиц ежедневно начинается обширная сердечно-сосудистая минерализация. Неорганические отложения на стенках артерий состоят из карбонатгидроксилапатитов. Некоторые неорганические отложения в легких, образующиеся, например, при гистоплазмозе, также представляют собой апатиты. За исключением статолитов, известковых по своей природе, и оксалатных мочевых камней, различные неорганические твердые ткани, формирующиеся (в норме или патологии) у позвоночных, образованы в большинстве случаев фосфатами, причем главным образом апатитами. Вопросы, связанные с отложением фосфатов кальция у человека, рассмотрены в работе Фрондела и Прина [28].

По некоторым сообщениям, в состав зубного камня входит не апатит, а брушит, витлокит и, возможно, монетит [96], а Шредер и Бамбауер [84] указывают на то, что брушит и октакальцийфосфат наиболее часто встречаются в сравнительно недавно образовавшемся камне. Это наблюдение хорошо согласуется с предположением, что

витлокит и апатит менее растворимы и более устойчивы в физиологических условиях, которые можно считать нормальными или почти нормальными.

Вопрос о минеральном составе зубного камня осложняется тем, что многие широко используемые зубные пасты и порошки содержат твердые фосфаты кальция, которые легко включаются в поддесневые бляшки.

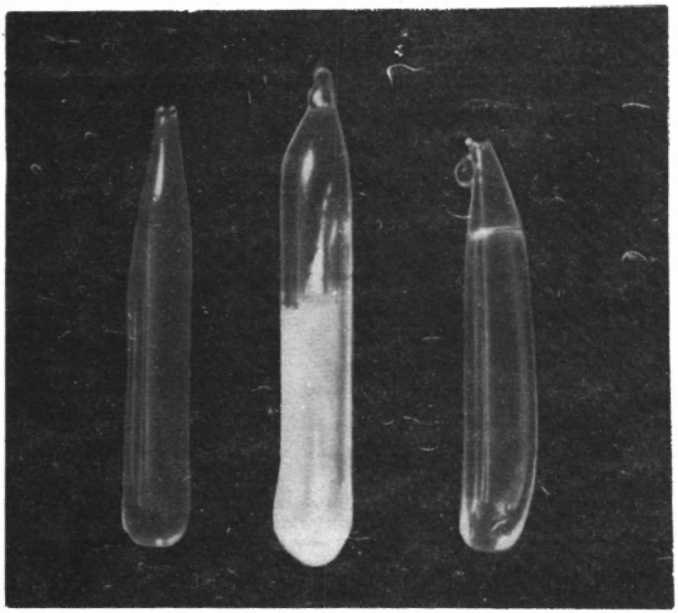
Менее вероятно, что компоненты зубных паст входят в состав камней слюнных желез и их протоков, к тому же такие камни встречаются гораздо реже, чем отложения на поверхности зубов, и поэтому изучены значительно хуже. Несколько камней слюнных желез было исследовано автором этой главы. Все они состояли из апатита, что было доказано с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. Один из камней показан на фиг. 1.



Фиг. 1. Конкремент в подчелюстной слюнной железе (слюнной камень) (рентгенограмма Г. Паппаса).

Многочисленные попытки получить зубной камень in vitro увенчались успехом: исследователям удалось добиться выпадения солей из слюны на поверхностях различных типов. Эти опыты привели к

чрезвычайно интересному результату: оказалось, что известный фермент карбоангидраза проявляет четко выраженную каталитическую активность при использовании не только прокипяченой слюны, но и синтетического раствора, состав которого был сходен с составом слюны по процентному содержанию солей, а также кальция и



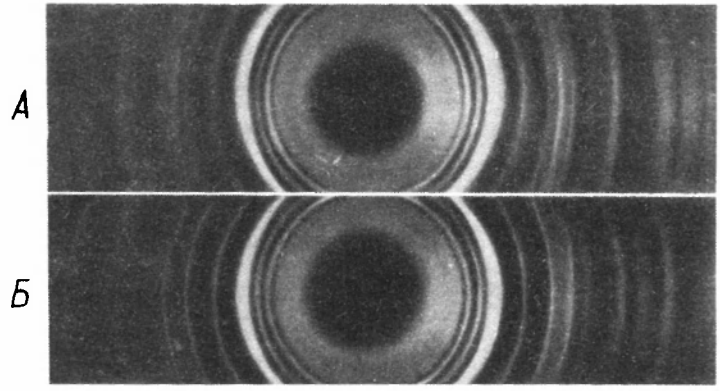
Фиг. 2. Опыты по получению камня in vitro [69].
Слева — контроль; в центре — осадок, полученный при добавлении биологического катализатора — карбоангидразы; справа — проба, в которую одновременно добавляли катализатор и ингибирующий агент (сульфаниламид).

фосфата. Мак-Коннел и др. [69] обнаружили также, что сульфаниламид ингибирует эту реакцию, а когда активность фермента подавлена, осадок не образуется (фиг. 2). Эти эксперименты привели к заключению, что растворимость карбонатгидроксилапатита зависит не только от концентрации ионов кальция и фосфата, но также от доступности карбонат- или бикарбонат-ионов.

Следует отметить, что данные эксперименты имеют большое теоретическое значение, поскольку они свидетельствуют о тесной связи органических и неорганических реакций в процессе минерализации.

Минерализация как естественный процесс

За исключением статолитов, нормальные твердые ткани позвоночных содержат, помимо органического вещества, только один неорганический фосфатный минерал – даллит (карбонатгидроксилапатит; фиг. 3). Очень четкие картины дифракции рентгеновских лучей и электронов были получены для зубной эмали, которая содержит

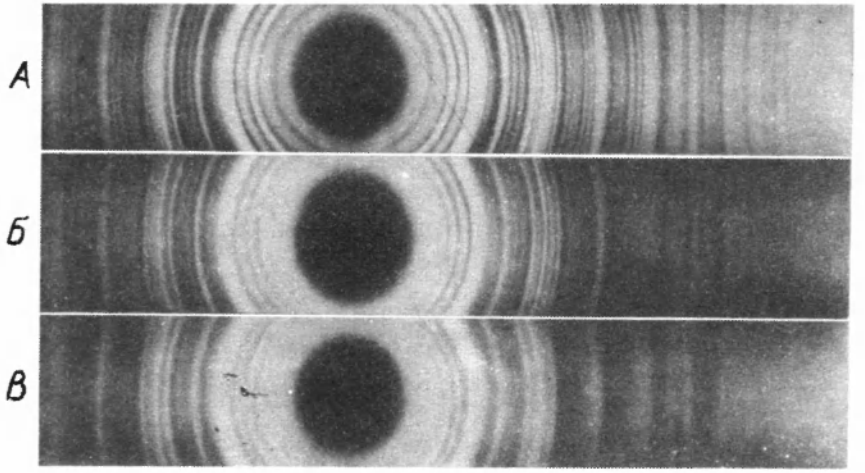


Фиг. 3. Картины дифракции рентгеновских лучей, полученные при анализе осадка из центральной пробирки на фиг. 2 (*А*) и кристаллического вещества, выделенного из хряща акулы (*Б*).
Кристаллохимический анализ свидетельствует об идентичности этих соединений, являющихся карбонатапатитами [69].

сравнительно небольшие количества органического вещества. Костная ткань и дентин дают более расплывчатые дифракционные картины (фиг. 4), и одна из основных причин этого, несомненно, заключается в меньших размерах индивидуальных кристаллитов. Учитывая размер этих кристаллитов и наличие больших количеств органического материала, можно заключить, что неорганические компоненты качественно одинаковы и все три представляют собой даллит.

Из любой работы, посвященной костной ткани (например, [70]), становится ясно, что цитология и гистохимия образования кости и зубов изучены еще недостаточно. Попытки вычислить константы растворимости отдельных продуктов только вводят в заблуждение, потому что в этом случае, как правило, не учитывают комплексы, состоящие из нескольких ионов, и точный состав твердой фазы (минерала кости). Иными словами, в таких расчетах не принимают во внимание карбонат-ионы, содержащиеся и в твердой фазе, и в растворе,

а также органические катализаторы и ингибиторы. Таким образом, подобные расчеты дискредитируют себя, так как из них исключают такие физико-химические факторы, которые, по-видимому, и обусловливают развитие кости.



Фиг. 4. Картины дифракции рентгеновских лучей, полученные при исследовании синтетического карбонатгидроксилапатита (*А*), краевой части раковины *Lingula* (*Б*) и дентина человека (*В*).
Разрешение уменьшается сверху вниз [65].

Следует напомнить читателям о работе Мак-Коннела и др. [69], показавших, что в синтетическом растворе (имитирующем физиологический раствор в отношении содержания неорганических ионов) при добавлении кристаллической карбоангидразы в количестве нескольких частей на 1 млн. образуется осадок и что кристаллохимический анализ свидетельствует о костной природе этого осадка. Об участии фосфолипидов в процессе минерализации сделал предположение еще Урист [91], а позднее это было подтверждено Такацое и др. [90], использовавшими в своей работе *Bacterionema matruchotii.*

В работе Хаммена [31] высказывалось предположение, что карбоангидраза принимает участие в образовании франколитовой раковины у *Lingula*, однако неизвестно, почему образуется фосфатная, а не известковая раковина. Помимо фосфора, *Lingula* накапливает фтор [65], и путем чисто умозрительного заключения можно предположить, что это было свойственно некоторым беззамковым плеченогим со времен кембрия.

Помимо внутреннего скелета, апатиты содержатся также в чешуе костистых рыб. Отложения апатитов наблюдаются и в эпифизе человека; эти отложения называют мозговым песком (*corpora arenaceae*), и количество его, по-видимому, увеличивается с возрастом. Функциональное значение такого "песка" неизвестно, поэтому возникает вопрос, происходит ли его образование на протяжении всей жизни или оно связано с процессом старения.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ АПАТИТЫ

Результаты анализа костной ткани, приведенные Армстронгом и Сингером [2], по-видимому, можно принять в качестве стандарта; вот величины, которые получили эти авторы для высушенного, обезжиренного кортикального слоя кости быка:

Ca	Mg	Na	K	Sr	P	F	Cl	CO_2	Всего
26,70	0,44	0,73	0,06	0,04	12,47	0,07	0,08	3,48	44,06

Если добавить величины, полученные для азота и лимонной кислоты, то сумма будет несколько ниже 50%. Процентное содержание отдельных элементов можно перевести в весовые проценты окислов следующим образом:

CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SrO	P_2O_5	CO_2	F	Cl	Всего[1]
37,66	0,72	0,99	0,07	0,04	28,58	3,48	0,07	0,08	71,54

При добавлении азота и лимонной кислоты в сумме получается 77,32%. Остальное (>22%) приходится на долю органического углерода, химически связанной воды и влаги, оставшейся в "сухой" кости. Если учесть некоторую неопределенность полученных результатов, то возможность определения количества химически связанной воды при непосредственном анализе костной ткани представляется маловероятной.

Однако в препаратах даллита, франколита и некоторых хорошо кристаллизующихся синтетических карбонатапатитов количество химически связанной воды измерить довольно просто. В частности, для франколитов сумма OH + F обычно превышает два атома, необходимых в положении (0, 0, ¼) в структуре апатита. Проще всего это можно было бы объяснить тем, что замещение фосфатных групп на карбонатные сопровождается замещением атома кислорода на атом фтора или ион гидроксила, т.е.

$$PO_4 \rightarrow CO_3F \text{ (или } CO_3OH).$$

[1] Эта сумма была исправлена для F и Cl на –0,05.

Тем не менее, как это видно из табл. 2 и указывалось уже давно [60], установлено, что никакой корреляции между замещением углерода и F + OH не существует.

Таблица 2

Важнейшие соотношения гидратированных франколитов в сравнении с малыми компонентами

Образец	Малые компоненты, вес.%					Отношения[1]		
	H_2O	CO_2	F	Cl	SO_3	Ca'/P'	Ca/(P'+C)	(F+OH+Cl−2)/C
F-1[2]	1,32	1,89	4,22	0,10	0,83	1,79	1,69	3,5
F-2	0,91	1,32	4,15	Не определялось	0,18	1,73	1,64	4,0
F-3	1,29	2,58	4,13	0,02	0,54	1,82	1,64	2,5
F-4	2,97	3,20	4,12	Не определялось	1,57	1,87	1,64	3,4
F-5	0,39	2,05	3,86	—"—	0,01	1,78	1,64	1,6
F-6	3,57	0,52	2,82	—"—	0,05	1,71	1,67	21,2
F-7	1,76	1,52	3,60	Следы	0,28	1,75	1,65	3,2
F-8[3]	0,63	2,70	3,89	—"—	—	1,78	1,61	0,9
F-9[4]	0,47	3,40	3,71	Нет	Нет	1,80	1,57	0,6
F-10[5]	0,82	3,00	1,71	0,19	Исключено	1,87	1,67	−0,1

[1] $Ca' = Ca + Na + Mg + \ldots$ (на основании числа атомов в элементарной ячейке); $P' = P + S$. Для $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ $Ca'/P = \frac{10}{6} = 1{,}67$.

[2] Данные для образцов от F-1 до F-7 взяты из работы [97]; их номера 1–7 соответствуют номерам в табл. 4, пересчитанным на содержание основных примесей (в том числе на вымывание триаммонийцитратом для удаления $CaCO_3$)

[3] Данные для F-8 взяты из работы [6] (франколит из озера Штаффель, ФРГ).

[4] Данные для F-9 взяты из работы [82] (франколит из Тавистока, остров Девон).

[5] Данные для F-10 взяты из работы [34] (франколит из Кутна-Гора). В этом последнем случае содержание серы составляло 0,22%, однако она была исключена из состава карбонатапатита как примесь; то же относится и к 9,85% SiO_2. Таким образом, содержание всех компонентов следует увеличить примерно на 10%, чтобы получить 100%.

Прежде чем продолжить более подробный разбор вопросов, касающихся кристаллохимии карбонатапатитов, следует упомянуть еще об одной трудности, связанной с проведением анализа костной ткани.

Необходимо учитывать, что в состав органической части кости, помимо азота (4,92%), органического углерода и влаги, входят также фосфат и, возможно, в меньшем количестве ионы кальция. При проведении аналитических процедур эти компоненты диссоциируют, и их учитывают как неорганические по природе; в результате изменяется

истинная величина отношения Ca/P для минерала, содержащегося в костной ткани. Хотя для всех франколитов величина отношения Ca/P превышает теоретическое значение 1,67, вероятно все же, что для франколита костной ткани оно на самом деле должно составлять 1,65–1,66. Армстронг и Сингер [2] приводят величины от 1,58 до 1,70 в зависимости от метода, с помощью которого удаляли органический материал. Кроме того, они обнаружили различия в содержании карбонат-иона в пределах 1,40–2,08 мэкв/г.

Значительно больших успехов можно добиться при изучении зубной эмали, поскольку в ней содержится относительно меньше органического материала. По данным Литла [51], зубная эмаль человека имеет следующий состав (среднее из двух определений):

Ca	Mg	Na	K	P	CO_2	N
36,41	0,21	0,70	0,04	17,48	2,24	0,06

Две величины, приводимые Литлом для отношения Ca/P, были 1,692 и 1,67, причем при 500°C – температуре, слишком низкой, чтобы удалить всю двуокись углерода и всю химически связанную воду, – потери веса составили 2,8 и 2,5%.

Придерживаясь точки зрения Мак-Коннела [62], Литл и Касчиани [52] утверждают, что им удалось выделить три различных типа химически связанной воды в зубной эмали, причем последний инкремент можно было удалить только при температуре 900–1300°C.

По мнению Мак-Коннела [60], причина неудач при попытке обнаружить корреляцию между OH + F для франколитов и даллитов кроется в том, что существует не один механизм связывания воды в структуре кристаллов. Он предположил, что, помимо обычного положения при (0, 0, 1/4), H_3O^+ может занимать положение (1/3, 2/3, 0) на оси симметрии третьего порядка, замещая таким образом ион кальция. Существуют также две другие возможности: 1) фосфорная вакансия, дающая "тетраэдрические гидроксильные группы", как это хорошо известно [24] для кремния в гидратированном гранате, и 2) замещение гидроксила при (0, 0, 1/4) либо на H_2O, либо на H_3O^+ [61, 67]. Предположения Мак-Коннела для синтетического апатита и фосфорита были экспериментально подтверждены в работах Симпсона [86], а также Виппо и Муровчика [97].

Исходя из накопленных данных, свидетельствующих об избытке OH + F во многих природных карбонатапатитах, Мак-Коннелл [68] предложил полуколичественный метод для предсказания параметра a элементарной кристаллической ячейки, основываясь на ее составе (в отношении H_2O, CO_2, F и Cl), и назвал такие соединения "гидратированными карбонатапатитами". Однако с помощью этого метода

нельзя определять количество химически связанной воды в минерале костной ткани (a = 9,44 Å), потому что в предложенной Мак-Коннелом [59, 63] сложной структуре определяют только общее число протонов, а не их расположение. Тем не менее Мак-Коннел описал модели гидратированных апатитов (содержащих и не содержащих карбонат), для которых величина a превышает по крайней мере 9,49 Å, а отношение Ca/P варьирует в пределах 1,50–2,25.

Хотя многие исследователи пропагандируют метод оценки возраста ископаемых костей по количеству содержащегося в них фтора, мы все же не рекомендуем пользоваться этим методом по ряду причин, даже если содержание фтора определяют с помощью химического анализа. Непрямые методы, например определение содержания фтора исходя из периодичности параметра a, нереальны [64] потому, что значение a, полученное с помощью дифракции рентгеновских лучей, представляет собой функцию по крайней мере трех существенных переменных, помимо фтора, и потому, что хлор значительно сильнее влияет на значения a и c [68].

В заключение с уверенностью можно сказать, что состав и структуру биологических апатитов можно выяснить только при помощи тщательно разработанной кристаллохимической теории, а не с помощью неопределенных попыток выявить какие-либо дополнительные фазы, существование которых не доказано. В истории минералогической химии, пожалуй, никогда еще не создавалось такой ситуации, когда лица, совершенно некомпетентные в этой области, столь энергично занимались бы разрешением ее проблем. По их мнению, "костный минерал" попадает в разряд минералов совершенно особой категории, что вряд ли соответствует действительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arlidge E.Z., Farmer V.C., Mitchell B.D., Mitchell W.A.*, "Infra-red, X-Ray and Thermal Analysis of Some Aluminium and Ferric Phosphates", J. Appl. Chem., **13**, 17–27, 1963.
2. *Armstrong W.D., Singer L.*, "Composition and Constitution of the Mineral Phase of Bone", Clin. Orthop., **38**, 179–190, 1965.
3. *Axelrod J.M., Carron M.K., Milton C., Thayer T.P.*, "Phosphate Mineralization at Bomi Hill and Bambuta, Liberia, West Africa", Am. Mineral., **37**, 883–909, 1952.
4. *Bouska V., Lazarenko E.K., Melnik J.M., Slánsky E.*, (A contribution to the knowledge of destinezite), Acta Univ. Carolinae, Geol., Prague, 127–152, 1960; see Mineral. Abstr., **16**, 64, 1964.
5. *Braithwaite C.J.R.*, "Diagenesis of Phosphatic Carbonate Rocks on Remire, Amirantes, Indian Ocean", J. Sed. Petrol., **38**, 1194–1212, 1968.

5a. *Bridge P.J.*, "Analyses of Struvite from Skipton, Victoria", Mineral. Mag., **38**, 381–382, 1971.

6. *Brophy G.P., Nash T.J.*, "Compositional, Infrared, and X-Ray Analysis of Fossil Bone", Am. Mineral., **53**, 445–454, 1968.
7. *Capen C.C., Cole C.R., Hibbs J.W.*, "The Pathology of Hypervitaminosis D in Cattle", Pathol. Vet., **3**, 350–378, 1966.
8. *Cech F., Padera K.*, "Messelit aus den Phosphatnestern im Granit bei Pribyslavice (Bohmen) und das Messelitproblem", Chem. Erde, **19**, 436–449, 1958; see Am. Mineral., **44**, 469, 1959.
9. *Cech F., Slánsky E.*, "X- Ray Powder Study and Thermal Investigation of $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ Minerals", Acta Univ. Carolinae, Geol., Prague, **1**, 1–30, 1965.
10. *Чухров Ф.В., Молева В.А., Ермилова Л.П.*, Бюлл. АН СССР, сер. геол., **8**, 16–26, 1958.
11. *Clarke F.W.*, The Data of Geochemistry, U.S. Geological Survey Bulletin, **770**, 1841, 1924.
12. *Clarke F.W., Wheeler W.C.*, The Inorganic Constituents of Marine Invertebrates, U.S. Geological Survey Prof. Paper, **124**, 62, 1922.
13. *Du Rietz T.*, "Kribergite, a New Mineral from Kristineberg Mine, Vasterbotten", Geol. For. Forh., **67**, 78, 79, 1945; see Fleischer (23).
14. *Efremov N.F.*, "Calcium Ferriphosphate, a New Mineral of the Phosphate Class", Mem. Soc. Russe Minéral., Sér. 2, **65**, 225–232, 1936.
15. *Ennever J.*, "Microbiologic Calcification", New York Acad. Sci., Ann., **109**, 4–13, 1963.
16. *Fahey J.J., Tunell G.*, "Bradleyite, A New Mineral, Sodium Phosphate-Magnesium Carbonate", Am. Mineral., **26**, 646–650, 1941.
17. *Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F.*, "The Crystal Structure of Wardite", Mineral. Mag., **37**, 598–605, 1970.
18. *Fine B.S., Berkow J.W., Fine S.*, "Corneal Calcification", Science, **162**, 129, 130, 1968.
19. *Fischer E.*, "Uber Beraunit-Eleonorit", Heidelb. Beitr. Min. Petr., **5**, 204–209, 1956.
20. *Fischer E.*, "Uber die Beziehungen zwischen Coeruleolactit, Planerit, Türkis, Alumochalkosiderit, und Chalkosiderit", Beitr. Mineral. Petr., **6**, 182–189, 1958; for planerite see also Am. Mineral., **47**, 1221, 1222, 1962.
21. *Fisher D.J.*, "Pegmatite Phosphates and Their Problems", Am. Mineral., **43**, 181–207 and (addendum) 609, 610, 1958.
22. *Fleisch H., Bisaz S., Care A.D.*, "Effect of Orthophosphate on Urinary Pyrophosphate Excretion and the Prevention of Urolithiasis", Lancet, 1065–1067, 1964.
23. *Fleischer M.*, "Index of New Mineral Names, Discredited Minerals, and Changes of Mineralogical Nomenclature in Volumes 1–50 of The American Mineralogist", Am. Mineral., **51**, 1247–1357, 1966.
24. *Foreman D.W., Jr.*, "Neutron and X-Ray Diffraction Study of $Ca_3Al_2(O_4D_4)_3$, a garnetoid", J. Chem. Phys., **48**, 3037–3041, 1968.
25. *Frazier A.W., Lehr J.R., Smith J.P.*, "The Magnesium Phosphates Hannayite, Schertelite, and Bobierrite", Am. Mineral., **48**, 635–641, 1963.
26. *Friedrich O.M., Robitsch J.*, "Phosphorrosslerit ($MgHPO_4 \cdot 7H_2O$) als Mineral aus dem Stüblbau zu Schellgaden", Zentralb. Mineral. Abt. A, 142–155, 1939.
27. *Frondel C.*, "The Dufrenite Problem", Am. Mineral., **34**, 513–540, 1949.
28. *Frondel C., Prien E.L.*, "Deposition of Calcium Phosphates Accompanying Senile Degeneration and Disease", Science, **103**, 326, 1946.

29. *Gordon S.G.*, "Crystallographic Data on Wavellite from Llallagua, Bolivia, and on Cacoxenite from Hellertown, Pennsylvania" (Abstrct), Am. Mineral., **35**, 132. 1950.
30. *Hagele G., Machatschki F.*, "Röntgenographische Untersuchungen an $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, Zentrlb. Mineral. Abt., A, 297–300, 1939.
31. *Hammen C.S.*, personal communication, 1965; see also Comp. Biochem. Physiol., **5**, 185–191, 1962.
32. *Haseman J.F., Lehr J.R., Smith J.P.*, "Mineralogical Character of Some Iron and Aluminum Phosphates Containing Potassium and Ammonium", Proc. Soil Sci., Soc. Am., **15**, 76–84, 1951.
33. *Herman J.R., Mason B., Light I.*, "Fluorine in Urinary Tract Calculi", J. Urol., **80**, 263–268, 1958.
34. *Hoffman V., Trdlička Z.*, "Über ein Carbonat-Apatit (Francolith) von Kutna Hora", Acta Univ. Carolinae, Geol., Prague, No. 3, 195–202, 1967.
35. *Hurlbut C.S., Jr.*, "Wardite from Beryl Mountain, New Hampshire", Am. Mineral., **37**, 849–852, 1952.
36. *Hurlbut C.S., Jr., Honea R.*, "Sigloite, a New Mineral from Llallagua, Bolivia", Am. Mineral., **47**, 1–8, 1962.
37. *Hutchinson G.E.*, "Survey of Contemporary Knowledge of Biogeochemistry. 3. The Biogeochemistry of Vertebrate Excretion", Bull. Am. Mus. Nat. Hist., **96**, 554, 1950.
38. *Hutton C.O.*, "The Nature of an Enterolith", N.Z.J. Sci. Technol., **26B**, 304–307, 1945.
39. *Kahler E.*, "Sekundare Phosphate von der Koraple Steiermak", N. Jahrb. Mineral. Abh., **98**, 1–13, 1962.
40. *Kato T.*, "Cell Dimensions of the Hydrated Phosphate, Kingite", Am. Mineral., **55**, 515–517, 1970.
41. *Koch S., Sarudi I.*, "The Hydrated Basic Aluminum Phosphates of Zeleznik (Vashegy), Slovakia (CSSR), Acta Min. Petr. Univ. Szeged., **16**, 3–10, 1963; see Mineral. Abstr., **18**, 203, 1967.
42. *Lagergren C.*, "Biophys cal Investigation of Urinary Calculi", Acta Radiol., Suppl., **133**, 71, 1956.
43. *Larsen E.S., Shannon E.V.*, "The Minerals of the Phosphate Nodules from near Fairfield, Utah", Am. Mineral., **15**, 307–337, 1930.
44. *Larsen E.S., III*, "Overite and Montgomeryite, Two New Minerals from Fairfield, Utah", Am. Mineral., **25**, 315–326, 1940.
45. *Larsen E.S., III*, "The Mineralogy and Paragenesis of the Variscite Nodules from near Fairfield, Utah," Am. Mineral., **27**, 281–300, 350–372, 441–451, 1942.
46. *Lehr J.R., Brown E.H., Frazier A.W., Smith J.P., Thrasher R.D.*, "Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds", Chem. Eng. Bull., **6**, T.V.A., 166, 1967.
47. *Lindberg M.L.*, "Frondelite and the Frondelite-Rockbridgeite Series", Am. Mineral., **34**, 541–549, 1949.
48. *Lindberg M.L.*, "Relationship of the Minerals Avelinoite, Cyrilovite, and Wardite", Am. Mineral., **42**, 204–213, 1957.
49. *Lindberg M.L., Pecora W.T.*, "Tavorite and Barbosalite, Two New Phosphate Minerals from Minas Gerais, Brazil", Am. Mineral., **40**, 952–966, 1955.
50. *Lindsay W.L., Frazier A.W., Stephenson H.F.*, "Identification of Reaction Products from Phosphate Fertilizers in Soils", Proc. Soil Sci. Soc. Am., **26**, 446–452, 1962.

51. *Little M.F.*, "Studies on the Inorganic Carbon Dioxide Component of Human Enamel", J. Dent. Res., **40**, 903–914. 1961.
52. *Little M.F., Casciani F.S.*, "The Nature of Water in Sound Human Enamel, A Preliminary Study", Arch. Oral Biol., **11**, 565–571, 1966.
53. *Lonsdale K.*, "Human Stones", Science, **159**, 1199–1207, 1968.
54. *Lowenstam H.A.*, "Biologic Problems Relating to the Composition and Diagenesis of Sediments", in The Earth Science, *Donnelly T.W.*, Ed., Rice University, Semicentennial Publications, 137–195, 1963.
55. *McConnell D.*, "A Structural Investigation of the Isomorphism of the Apatite Group", Am. Mineral., **23**, 1–19, 1938.
56. *McConnell D.*, "Clinobarrandite and the Isodimorphous Series, Variscite-Metavariscite", Am. Mineral., **25**, 719–725, 1940.
57. *McConnell D.*, "The Petrography of Rock Phsophates", J. Geol., **58**, 16–23, 1950.
58. *McConnell D.*, "Viseite, a Zeolite with the Analcime Structure and Containing Linked SiO_4, PO_4 and H_xO_4 Groups", Am. Mineral., **37**, 609–617, 1952.
59. *McConnell D.*, "The Problem of the Carbonate Apatites. IV. Structural Substitutions Involving CO_3 and OH", Bull. Soc. Fr. Minéral., **75**, 428–445, 1952.
60. *McConnell D.*, "The Crystalchemistry of Dahllite", Am. Mineral., **45**, 209–216, 1960.
61. *McConnell D.*, "The Stoichiometry of Hydroxyapatite", Naturwiss., **47**, 227, 1960.
62. *McConnell D.*, "Recent Advances in the Investigation of the Crystal Chemistry of Dental Enamel", Arch. Oral Biol., **3**, 28–34, 1960.
63. *McConnell D.*, "The Crystal Structure of Bone", Clin. Orthop., **23**, 253–268, 1962.
64. *McConnell D.*, "Dating of Fossil Bones by the Fluorine Method", Science, **136**, 241–244, 1962.
65. *McConnell D.*, "Inorganic Constituents in the Shell of the Living Brachiopod Lingula", Geol. Soc. Am. Bull., **74**, 363–364, 1963.
66. *McConnell D.*, "Thermocrystallization of Richellite to Produce a Lazulite Structure (Calcium Lipscombite)", Am. Mineral., **48**, 300–307, 1963.
67. *McConnell D.*, "Deficiency of Phosphate Ions in Apatite", Naturwiss., **52**, 183, 1965.
68. *McConnell D.*, "Crystal Chemistry of Bone Mineral: Hydrated Carbonate Apatites", Am. Mineral., **55**, 1659–1669, 1970.
69. *McConnell D., Frajola W.J., Deamer D.W.*, "Relation between the Inorganic Chemistry and Biochemistry of Bone Mineralization", Science, **133**, 281–282, 1961.
70. *McLean F.C., Urist M.R.*, Bone: An Introduction to the Physiology of Skeletal Tissue, 2nd ed., University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 261, 1961.
71. *Mead C.W., Mrose M.E.*, Solving Problems in Phosphate Mineralogy with the Electron Probe, U.S. Geological Survey Prof. Paper **600 D**, D204–D206, 1968.
72. *Moore P.B.*, "Crystal Chemistry of the Basic Iron Phosphates", Am. Mineral., **55**, 135–169, 1970.
73. *Mrose M.E.*, "New Mineral Data for Hydrated Phosphates and Sulfates", U.S. Geol. Surv., Prof. Paper **750-A**, A115, 1971.
74. *Murray J.W., Dietrich R.V.*, "Brushite and Taranakite from Pig Hole Cave, Giles County, Virginia", Am. Mineral., **41**, 616–626, 1956.

75. *Norrish K., Rogers L.E.R., Shapter R.E.*, "Kingite, a New Hydrated Aluminum Phosphate Mineral from Robertstown, South Australia", Mineral. Mag., **31**, 351–357, 1957.
76. *Novotny M., Stanek J.*, "Novy mineral fosforecnan cyrilovit", Acta Acad. Sci. Moravo-Silesiacae, **25**, 325–336, 1953; see Mineral Abstr., **12**, 512, 1952.
77. *Nuffield E.W.*, "Relation of Paravauxite and Gordonite" (Abstract), Am. Mineral., **32**, 205, 1947.
78. *Owens J.P., Altschuler Z.S., Berman R.*, "Millisite in Phosphorite from Homeland, Florida", Am. Mineral., **45**, 547–561, 1960.
79. *Parsons J.*, "Zinc Phosphate Identified as a Constituent of Urinary Calculi", Science, **118**, 217, 1953.
80. *Prien E.L., Frondel C.*, "Studies in Urolithiasis: I. The Composition of Urinary Calculi", J. Urol., **57**, 949–991, 1947.
81. *Rizzo A.A., Marlin C.R., Scott D.B., Mergenhagen S.E.*, "Mineralization of Bacteria", Science, **135**, 439–441, 1962.
82. *Sandell E.B., Hey M.H., McConnell D.*, "The Composition of Francolite", Mineral. Mag., **25**, 395–401, 1939.
83. *Schadler J.*, "Ardealit, ein neues Mineral, $CaHPO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 4H_2O$, Zentrb. Mineral. Abt. A, 40–41, 1931.
84. *Schroeder H.E., Bambauer H.E.U.*, "Stages of Calcium Phosphate Crystallization during Calculus Formation", Arch. Oral Biol., **11**, 1–14, 1966.
85. *Zimmons G.C.*, "Leucophosphorite, a New Occurrence in the Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil", Am. Mineral., **49**, 377–386, 1964.
86. *Simpson D.R.*, "Substitution in Apatite: I. Potassium-Bearing Apatite", Am. Mineral., **53**, 432–444, 1968.
87. *Stringham B.*, "Tinticite, a New Mineral from Utah", Am. Mineral., **31**, 395–400, 1946.
88. *Strunz H.*, "Identitat von Avelinoit und Cyrilovit", N. Jahrb. Mineral. Monatsch., 187–189, 1956.
89. *Sutor D.J., Scheidt S.*, "Identification Standards for Human Urinary Calculus Components, Using Crystallographic Methods", Br. J. Urol., **40**, 22–28, 1968.
90. *Takazoe I., Vogel J., Ennever J.*, "Calcium Hydroxyapatite Nucleation by Lipid Extract of Bacterionema matruchotti", J. Dent. Res., **49**, 395–398, 1970.
91. *Urist M.R.*, "Origins of Current Ideas about Calcification", Clin. Orthop., **44**, 13–39, 1966.
92. *Van Tassel R.*, "Strengite, phosphosiderite, cacoxenite et apatite fibroradiée de Richelle", Bull. Soc. Belge Géol., **68**, 360–368, 1959.
93. *Van Tassel R.*, "Bolivarite Restudied", Mineral. Mag., **32**, 419–420, 1960.
94. *Van Tassel R.*, "La brasilianite de Buranga, Rwanda occidental", Bull. Acad. Roy. Sci. d'Outre-Mer, **7**, 404–409, 1961.
94a. *Van Hambeke L.*, "The Uranium-Bearing Mineral Bolivarite, New Data and a Second Occurrence", Mineral. Mag., **38**, 418–423, 1971.
95. *Vinogradov A.P.*, The Elementary Chemical Composition of Marine Organisms, Sears Foundation Marine Research, Yale University Memoir 2, New Haven, Connecticut, 647, 1953.
96. *Westerden E.M., Little K.*, "Some Observations on the Composition of Calculus" (Abstract), J. Dent. Res., **37**, 749–750, 1958.
97. *Whippo R.E., Murowchick B.L.*, "The Crystal Chemistry of Some Sedimentary Apatites", Trans. Am. Inst. Min. Eng., **238**, 257–263, 1967.
98. *Wolfe C.W.*, "Classification of Minerals of the Type $A_3(XO_4)_2 \cdot nH_2O$, Am. Mineral., **25**, 738–753, 787–809, 1940.

26

ФОСФОРНОЕ ПИТАНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ

Дж. О'Келли

Университет штата Алабама, биологический факультет

Давно известно, что фосфор является необходимым биогенным элементом для роста и развития водорослей [1–5]. Исчерпывающий обзор чрезвычайно обширной литературы, специально посвященной потреблению и обмену фосфора у водорослей, сделан в 1962 г. Кулом [6]. Как и у всех других живых организмов, у водорослей соединения, содержащие фосфор, также играют важную роль на многих стадиях обмена, и в частности в реакциях, сопровождающихся переносом энергии. В физиологических процессах фотосинтезирующих организмов, в том числе и водорослей, фосфор приобретает дополнительное значение, поскольку в фотосинтезе участвуют фосфорилированные соединения.

ОБМЕН ФОСФОРА

Обмен фосфора у водорослей характеризуется одной особенностью, которая не свойственна остальным зеленым растениям. Речь идет о способности ряда водорослей, широко используемых для выращивания в лабораторных условиях, образовывать и запасать большие количества полифосфатов [7]. Один из полифосфатов водоросли *Chlorella pyrenoidosa*, обнаруживающийся в кислоторастворимой фракции, назван полифосфатом А, а три других, кислотонерастворимых, – В, С и D [8]. Фракция А представлена высокомолекулярными соединениями, и в ней отсутствуют три- или тетраметафосфаты, пирофосфаты или триполифосфаты [9]. В водоросли *Scenedesmus quadricaudata* накапливается главным образом кислотонерастворимый полифосфат; содержание этой и других фосфатных фракций зависит от суточного ритма [10, 11]. В синхронизированных культурах полифосфат С служит, по-видимому, источником фосфора для полифосфата А и для фосфата, входящего в состав лабильных нуклеотидов. Фосфат для синтеза ДНК образуется на свету из полифосфата А; в темноте происходит специфическое уменьшение количества полифосфата В и

сопутствующее ему увеличение количества фосфата в РНК [12, 13]. Волютиновые гранулы у водорослей содержат главным образом кислоторастворимый полифосфат и РНК, а хлоропласты содержат также две формы кислоторастворимого полифосфата и ДНК [14]. Из клеток синхронизированной культуры *Chlorella* и сине-зеленых водорослей были, кроме того, выделены комплексы, образованные полифосфатом и РНК [15, 16].

ИСТОЧНИКИ БИОГЕННОГО ФОСФОРА

Водоросли могут получать фосфат из самых разнообразных источников. Основным источником в природе считается неорганический ортофосфат, однако важное значение имеют и другие. Гэлловей и Краусс [17] обнаружили, что содержащийся в среде полифосфат, длина цепи которого составляет 53 остатка, поддерживает рост хлореллы с такой же скоростью, как и фосфат калия. Специальный фермент, связанный с клеточной стенкой, гидролизует пирофосфатные связи, а высвобождающийся ортофосфат поглощается клетками. Клетки хлореллы могут также деацилировать на своей поверхности фосфолипиды и поглощать высвобождающийся при этом фосфат [18]. Водоросль *Chara* в качестве источника фосфата способна использовать глицерофосфат [19]. Кюнцлер и Перрас [20, 21] показали, что на поверхности некоторых видов морских (и только морских) водорослей имеются ингибируемые фосфатом щелочные фосфатазы, способные расщеплять глюкозо-6-фосфат. Высвобождаемая глюкоза остается за пределами клетки, а фосфат ассимилируется. Морские водоросли могут также высвобождать и поглощать неорганический ортофосфат из АМФ (аденозинмонофосфата) и из α-глицерофосфата.

МЕХАНИЗМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФОСФАТА

Поглощение фосфата, по крайней мере частично, представляет собой активный процесс. Было показано, что включение фосфата клетками *Ankistrodesmus braunii* как на свету, так и в темноте зависит от температуры [22]. Амитал, ДНФ (2,4-динитрофенол) и ДХММ [3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевина] по-разному влияют на процессы фотофосфорилирования и фосфорилирования, не зависимого от света, которые протекают в неповрежденных клетках этой водоросли; вместе с тем окислительное фосфорилирование подавлялось на свету, а предварительное освещение стимулировало последующее фосфорилирование, протекающее в темноте. В отсутствие CO_2 на свету увеличивалось поглощение фосфата у клеток *Scenedesmus*,

выращиваемых на среде с недостатком фосфора, а в присутствии CO_2 наблюдалось ингибирование поглощения фосфата независимо от того, где это происходило – в темноте или на свету [23]. Поглощение ^{32}P клетками *Anaebaena cylindrica* увеличивалось на свету в атмосфере азота [24]. В голодающих по фосфору клетках *Euglena* поглощение характеризовалось насыщаемостью и чувствительностью к ДНФ; арсенат служил конкурентным ингибитором этого поглощения, которое шло против градиента концентрации и электрического градиента [25]. У *Euglena gracilis* в специальном участке клеточной поверхности обнаружена индуцируемая кислая фосфатаза, которая, быть может, играет какую-то роль в поглощении фосфата [26]. Поглощение фосфата клетками *Nitella* увеличивалось на свету и зависело от содержания АТФ, что свидетельствует об участии в этом процессе активных транспортных систем [6], тогда как при исследовании близкой в систематическом отношении *Chara* не было получено данных, подтверждающих направленный перенос фосфата внутрь клеток [19]. Фосфат и другие ионы взаимодействуют друг с другом, и это взаимодействие влияет на их поглощение. У *Scenedesmus*, например, фосфат необходим для поглощения натрия [27] и воздействует на поглощение сульфата [28]. При низких же концентрациях фосфата натрий стимулирует поглощение фосфата у *Ankistrodesmus* на свету и в темноте. В присутствии натрия наблюдалось заметное увеличение поглощения органического фосфата, растворимого в ТХУ (трихлоруксусной кислоте) [29]. Поглощение хлорида в отличие от того, что было сказано выше, при добавлении фосфата к растущим на среде с недостатком фосфора клеткам *Scenedesmus* подавлялось [30].

КОЛИЧЕСТВА ФОСФОРА, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ РОСТА

Для оптимального роста водорослей различных видов требуются различные количества фосфата. Например, результаты предварительных опытов с использованием культуры *Pteromonas varians* показали, что для этой водоросли необходимо высокое содержание фосфата по сравнению с другими биогенными элементами [31]. Рост водорослей *Cyclotella nana* и *Thallasosira fluviatilis* в искусственной морской воде с добавлением биогенных элементов и витамина B_{12} ограничивался при концентрациях фосфата 100 мкг (или менее) на 1 л среды [32]. В сходных экспериментах было определено, что потребность в фосфоре клеток *Cylindrotheca closterium* составляла $1{,}35 \cdot 10^{-17}$ г·атом фосфора на 1 мкм^3 клеточного объема, а клеток *Cyclotella nana* – $1{,}29 \cdot 10^{-17}$ г·атом P/мкм^3. Водоросли выращивались при 15,5°C и за

время эксперимента получали 5380 лк с регулярным чередованием освещения (19 ч) и затенения (5 ч) [33]. Вместе с тем было показано, что различные виды *Chara* имеют очень низкую потребность в фосфате. Лучше всего эта водоросль росла при концентрациях фосфата ниже 20 мкг/л [34, 35].

Эзед и Борхардт [36] изучали связь между поглощением фосфата и ростом, идентифицировав при этом несколько фосфатных фракций в клетках *Chlorella* и *Scenedesmus*. Одну из фракций они обозначили ККФ; эта фракция имела критическую концентрацию фосфора, т.е. концентрацию, необходимую для максимального роста в данных условиях культивирования. Некоторое количество фосфора, поглощенного клетками сверх ККФ, по предположению авторов служит запасом биогенного элемента; этот запас назвали избыточным фондом фосфора (ИФФ). Эзед и Борхардт определили, что клетки *Scenedesmus* и *Chlorella* могут аккумулировать до 10% фосфата (из расчета на сухой вес), тогда как фракция ККФ содержала всего лишь 3% сухого веса. Избыток фосфата использовался при дефиците фосфора в среде. Из приведенного здесь и других подобных исследований одно становится ясным: фосфат может накапливаться в водорослях и затем использоваться тогда, когда во внешней среде ощущается его недостаток. Морские, а, возможно, также и пресноводные водоросли способны выделять различные растворимые органические соединения фосфора (РОСФ). На лабораторных культурах *Cyclotella criptica*, *Tallasosira fluviatiles*, *Dunaliella tertiolecta* и *Synechococcus* spp. было показано, что в любой системе более 20% общего фосфора выделяется именно в такой форме [37]. Более того, эти РОСФ могут быстро ассимилироваться либо видами, которые его образуют, либо какими-то другими, причем способность к их утилизации связана с наличием в клетках щелочной фосфатазы.

ФОСФОР И ЦВЕТЕНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ

Сейчас огромное внимание направлено на изучение роли фосфора в эвтрофикации и развитии цветения водорослей. Если мы определяем количество доступного для роста фосфора, учитывая только растворенный фосфат, то упускается из виду фосфор, содержащийся в мелких частицах детрита и адсорбированный на поверхности частиц ила или глины, который также доступен водорослям. Фитцджеральд [38] показал, что источником фосфата для водорослей могут быть самые разнообразные нерастворимые соединения фосфора, в том числе зубы животных.

В течение ряда лет в соответствии с данными Тэллинга [39] широко распространено мнение о том, что в огромном большинстве пресноводных водоемов рост фитопланктона ограничен запасом неорганического фосфата. Однако Роде [40] вычислил, что для поддержания максимального роста фитопланктона в естественном озере вполне достаточно 20 мкг фосфата на 1 л воды, а, по данным других авторов, в водоемах, содержащих не более 10 мкг/л растворенных фосфатов в верхнем слое воды толщиной примерно 10 м, наблюдается по крайней мере одно цветение за год [41]. В незагрязненных пресноводных водоемах концентрация фосфатного фосфора часто ниже 10 мкг/л, а в некоторых озерах может быть снижена до 1 мкг/л или менее в результате поглощения водорослями во время их роста [42]. В морской воде фосфор (так же как и азот) обычно содержится в небольших количествах и, как полагают, часто служит фактором, ограничивающим рост фитопланктона [43].

Вероятно, мы вправе утверждать, что едва ли можно оценивать роль фосфора как лимитирующего фактора для роста водорослей, не учитывая конкретной ситуации. Напомним еще раз о принципе лимитирующих факторов Блэкмена [44] Исходя из этого принципа, уровень фосфата в воде будет регулировать рост только до тех пор, пока количество фосфора ограничено. Если содержание фосфора сначала было ограниченным, а затем стало повышаться, то скорость роста также будет пропорционально увеличиваться до того момента, пока какой-либо другой фактор не станет лимитирующим. В этом случае избыточное содержание фосфата уже не будет оказывать соответствующего стимулирующего действия. Следовательно, необходимо учитывать все возможные лимитирующие факторы, в том числе содержание азота и углерода. В тех водоемах, где в достаточном количестве содержатся другие вещества, необходимые для роста, цветение водорослей будет зависеть от притока фосфора; вместе с тем независимо от количества и концентрации других факторов или биогенов эвтрофикацию можно было бы предотвратить, если содержание фосфора поддерживать на лимитирующем уровне.

В последнее время появляются работы, свидетельствующие о том, что не фосфаты, а другие факторы часто лимитируют рост водорослей в озерах, реках и океанах. В 1967 г. Лэнж [45] опубликовал данные, которые показывают, что добавление углеводов к культуре сине-зеленых водорослей, содержащих также бактерии, стимулирует рост водорослей. В дополнительных экспериментах [46], проведенных в 1970 г., в которых обогащенную фосфатом культуральную

среду разбавляли с тем, чтобы имитировать условия, характерные для вод озера Эри, также обнаружено, что добавление углеводов стимулирует рост сине-зеленых водорослей. Лэнж объясняет это таким образом: добавленные углеводы стимулируют рост бактерий, в связи с чем усиливается интенсивность их дыхания, а это приводит к избыточному образованию CO_2, которая в свою очередь усиливает фотосинтез и рост сине-зеленых водорослей. Отсюда напрашивается вывод, что лимитирующим фактором в этих экспериментах был отнюдь не фосфат, а двуокись углерода. Кюнцель [47, 48] и Кинг [49], анализируя литературу, посвященную эвтрофикации, также пришли к заключению, что, как правило, не запас фосфора, а запас углерода лимитирует рост водорослей в пресноводных водоемах. Керр и др. [50] опубликовали результаты экспериментов, свидетельствующие о том, что в озерах Юго-Востока США содержание двуокиси углерода чаще является лимитирующим фактором, чем содержание фосфата. Райтер и Данстен [51], изучая потенциальную роль фосфора в эвтрофикации прибрежных и открытых вод, выяснили, что обычно количество фосфата в воде в 2 раза превышает лимитирующее. Избыток фосфата обусловлен низким отношением N/P в водах, вливающихся в океан (в том числе и в сточных), а также тем, что из разлагающегося органического вещества фосфор высвобождается быстрее, чем аммиак.

Напротив, в пресноводных водоемах северных районов США, где концентрация растворенного карбоната выше, чем в водоемах Юго-Востока, эвтрофикацию в значительной степени обусловливают большие количества фосфата [52]. Частично это можно объяснить высоким содержанием азота, а также фосфора в бытовых и многих промышленных сточных водах. Из всех элементов, обусловливающих эвтрофикацию, фосфор легче других удаляется из сточных вод и, таким образом, не попадает в реки и озера [53]. Таким образом, поскольку фосфор можно удалить до такого уровня, который будет ограничивать рост микроорганизмов, по-видимому, мероприятия по его удалению из сточных вод, вливающихся в озерные экосистемы, нельзя считать бесполезными в отношении затраты как времени, так и денег.

Благодарность

Автор выражает благодарность проф. Г. Уильямсу за помощь, оказанную при подборе литературы к этой главе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myers J.*, Ann. Rev. Microbiol., **5**, 157, 1951
2. *Ketchum B.H.*, Ann. Rev. Plant Physiol., **5**, 55, 1954.
3. *Krauss R.W.*, Ann. Rev. Plant Physiol., **9**, 207, 1958.
4. *Provasoli L.*, Ann. Rev. Microbiol., **12**, 279, 1958.
5. *O'Kelley J.C.*, Ann. Rev. Plant Physiol., **19**, 89, 1968.
6. *Kuhl A.*, "Inorganic Phosphorus Uptake and Metabolism", in Physiology and Biochemistry of Algae, *Lewin R.A.*, Ed., Academic Press, New York, 211, 1962.
7. *Kuhl A.*, in "Beitrage zur Physiologie und Morphologie der Algen", Vortr. Gesamtgeb. Bot. Deut. Bot. Ges., **1**, 157, 1962.
8. *Kanai R., Aoki S., Miyachi S.*, Plant Cell Physiol., **6**, 467, 1965.
9. *Aoki S., Miyachi S.*, Plant Cell Physiol., **5**, 241, 1964.
10. *Overbeck J.*, Arch. Mikrobiol., **41**, 11, 1962.
11. *Overbeck J.*, Ber. Deut. Bot. Ges., **76**, 276, 1963.
12. *Miyachi S., Miyachi S.*, Plant Cell Physiol., **2**, 415, 1961.
13. *Miyachi S.*, Plant Cell Physiol., **3**, 1, 1962.
14. *Hase E., Miyachi S., Mihara S.*, "A Preliminary Note on the Phosphorus Compounds in Chloroplasts and Volutin Granules Isolated from Chlorella Cells", in Studies on Microalgae and Photosynthetic Bacteria, Japanese Society of Plant Physiologists, Ed., The University of Tokyo Press, Tokyo, Japan, 619, 1963.
15. *Correll D.L., Tolbert N.E.*, Plant Cell Physiol., **5**, 171, 1964.
16. *Correll D.L.*, Plant Cell Physiol., **6**, 661, 1965.
17. *Galloway R.A., Krauss R.W.*, "Utilization of Phosphorus Sources by Chlorella", in Studies on Microalgae and Photosynthetic Bacteria, Japanese Society of Plant Physiologists, Ed., The University of Tokyo Press, Tokyo, Japan, 569, 1963.
18. *Miyachi S., Miyachi S., Benson A.A.*, Plant Cell Physiol., **6**, 789, 1965.
19. *Littlefield L., Forsberg C.*, Physiol. Plant., **18**, 291, 1965.
20. *Kuenzler E.J.*, J. Phycol., **1**, 156, 1966.
21. *Kuenzler E.J., Perras J.P.*, Biol. Bull., **128**, 271, 1965.
22. *Simonis W., Urbach W.*, "Untersuchungen zur lichtabhangigen Phosphorylierung bei Ankistrodesmus braunii IX, Beinflussung durch Phosphatkonzentration, Temperature, Hemmstoffe, Na -Ionen und Vorbelichtung", in Studies on Microalgae and Photosynthetic Bacteria, Japanese Society of Plant Physiologists, Ed., The University of Tokyo Press, Tokyo, Japan, 597, 1963.
23. *Kylin A.*, Physiol. Plant., **19**, 644, 1966.
24. *Talpasayi E.R.S.*, Plant Cell Physiol., **3**, 189, 1962.
25. *Sommer J.R., Blum J.J.*, J. Cell. Biol., **24**, 235, 1965.
26. *Blum J.J.*, J. Cell. Biol., **24**, 233, 1965.
27. *Kylin A.*, Physiol. Plant., **17**, 422, 1964.
28. *Kylin A.*, Physiol. Plant., **17**, 384, 1964.
29. *Simonis W., Urbach W.*, Arch. Mikrobiol., **46**, 265, 1963.
30. *Kylin A.*, Z. Pflanzenphysiol., **56**, 70, 1967.
31. *Evans J.H.*, Br. Phycol. Bull., **2**, 317, 1964.
32. *Fuhs G.W.*, J. Phycol., **5**, 312, 1969.

33. *Carpenter E.J.*, J. Phycol., **6**, 28, 1970.
34. *Forsberg C.*, Nature, **201**, 517, 1964.
35. *Forsberg C.*, Physiol. Plant., **18**, 275, 1965.
36. *Azad H.S., Borcharad J.A.*, Environ. Sci. Technol., **4**, 737, 1970.
37. *Kuenzler E.J.*, J. Phycol., **6**, 7, 1970.
38. *Fitzgerald G.P.*, J. Phycol., **6**, 239, 1970.
39. *Talling J.F.*, "Freshwater Algae", in Physiology and Biochemistry of Algae, *Lewin R.A.*, Ed., Academic Press, New York, 743, 1962.
40. *Rodhe W*, Symb. Bot. Ups., **10**, 1, 1948.
41. *Mackenthun K.M., Keup L.E., Stewart R.K.*, J. Water Pollut. Control Fed., **42**, 2035, 1970.
42. *Hutchinson G.E.*, A Treatise on Limnology, I, Geography, Physics and Chemistry, Wiley, New York, 1957.
43. *Yentsch C.S.*, "Marine Plankton", in Physiology and Biochemistry of Algae, *Lewin R.A.*, Ed., Academic Press, New York, 771, 1962.
44. *Blackman F.F.*, Ann. Bot., **19**, 281, 1905.
45. *Lange W.*, Nature, **215**, 1277, 1967.
46. *Lange W.*, J. Phycol., **6**, 230, 1970.
47. *Kuentzel L.E.*, Water Pollut. Control Fed., **41**, 1737, 1969.
48. *Kuentzel L.E.*, Proc. of the Natl. Symp. Hydrobiol., Am. Water Res. Assoc., **8**. 321. 1970.
49. *King D.F.*, J. Water Pollut. Control Fed., **42**, 2035, 1970.
50. *Kerr P.C., Paris D.F., Brockway D.L.*, Water Pollution Control Research Series 16050 FGS 07/70, Department of the Interior, Federal Water Quality Administration, 1970.
51. *Rhyther J.H., Dunstan W.M.*, Science, **171**, 1008, 1971.
52. *Likens G.E., Bartsch A.F., Lauff G.H., Hobbie J.E.*, Science, **172**, 873, 1971.
53. *Liebmann H.*, "The Regeneration of Some Large Lakes in Bavaria", in Algae, Man, and the Environment, *Daniel F. Jackson*, Ed., Syracuse University Press, Syracuse, N.Y., 403, 1968.

27

ЗНАЧЕНИЕ ФОСФОРА ДЛЯ БАКТЕРИЙ И ВИРУСОВ

П. Ходсон

"Монсанто компани", Сент-Луис, штат Миссури

Немного найдется мест на нашей планете, где бы не обитали микроорганизмы. Деятельность микроскопических существ играет огромную роль в круговороте элементов, необходимых для поддержания жизни. К числу таких элементов относится фосфор, и его можно обнаружить в протоплазме любой клетки, будь то клетка простейшего, растения или животного. Фосфор является ключевым элементом почти во всех метаболических процессах, в том числе в биосинтезах белка, нуклеиновых кислот, сложных углеводов, липидов и других клеточных компонентов.

Принимая во внимание важную роль, которую играет фосфор во многих аспектах жизнедеятельности, представляется удивительным, что еще совсем недавно мы располагали лишь отрывочными сведениями об этой роли. Жизнь же, как известно, не может существовать без фосфора.

В воде и почве фосфор найден только в виде фосфатов, которые существуют во многих формах, но главным образом как ортофосфаты. В живых системах фосфор содержится не только в виде фосфатов, но также и в виде полифосфатов различного молекулярного веса, фосфопротеидов, фосфонатов, разных орто- и полифосфорных эфиров и сложных нуклеопротеидов.

Из-за ограниченного объема главы мы не можем с достаточной полнотой осветить все вопросы, связанные со значением фосфора для бактерий и вирусов. Однако мы надеемся, что приведенный в конце главы список основных работ вполне достаточен, чтобы при желании получить более подробные сведения по всем обсуждающимся здесь вопросам.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ФОСФОРА В БИОСФЕРЕ

В солюбилизации почвенных фосфатов принимают участие микроорганизмы самых разных типов [3, 68, 85, 108, 116, 118]. Роуз [103], а также Лоув и Уэбли [76] обнаружили несколько изолятов бактерий, которые солюбилизируют минеральные фосфаты. Деятельность этих изолятов приводит к образованию органических кислот, таких, как щавелевая, лимонная и молочная. Другие органические кислоты также могут способствовать солюбилизации фосфатов. Тардьё-Рош [117] показал, что если в результате жизнедеятельности организмов среда закисляется, то высвобождается относительно большое количество фосфора, если же происходит защелачивание среды, то количество высвобождающегося фосфора очень незначительно. И хотя эти данные свидетельствуют о том, что солюбилизация происходит при закислении среды, они не противоречат также предположению о том, что солюбилизация осуществляется под действием ферментов. Так, Берман [12] считает, что в фосфорном питании в водной среде определенную роль играет щелочная фосфатаза. Некоторые исследователи [65, 84] сообщают о важном значении фосфора в симбиотической фиксации азота. Обнаружено, что при внесении в почву бактерий, солюбилизирующих фосфаты, увеличивается рост овса [36] и других зерновых культур [97].

В семенах и на корнях растений часто встречаются грибы, способные солюбилизировать фосфаты [64]. С поверхности клубеньков на корнях бобовых был выделен один из представителей рода *Penicillium*, высвобождающий в 4 раза больше фосфата, чем солюбилизирующие фосфаты бактерии [115].

Микроорганизмы солюбилизируют также и органические фосфаты [108]. Фосфор высвобождается из костной муки [35], глицерофосфата кальция и нуклеиновых кислот [68]. Кобус [67] на основании некоторых данных считает, что органические соединения фосфора разрушаются гораздо быстрее, чем неорганические. Изучив почти 1000 штаммов почвенных микроорганизмов, он пришел к заключению, что свойство переводить фосфор в растворимое состояние чрезвычайно широко распространено среди них. На степень солюбилизации влияет присутствие доступных источников углерода, таких, как углеводы или аминокислоты [67, 102]. Обнаружено, что регенерация неорганического фосфора при разложении диатомовых водорослей в морской воде зависит от содержания растворенного кислорода [88]. Оказалось, что между регенерацией неорганического фосфата и потреблением кислорода существует экспоненциальная зависимость. Используя радиоак-

тивный фосфор, Уатт и Хейс [127] продемонстрировали смену фосфорных фракций от фракции взвешенного фосфора через растворенный органический фосфор до неорганического фосфата, а также высказали предположение о роли бактерий в этом процессе. Лир [70] изучал способность морских бактерий регенерировать неорганический фосфат из субстратов, содержащих органический фосфор. Он приводит данные, свидетельствующие о том, что морские бактерии регенерируют неорганический фосфат из органических фосфорных соединений морских животных. Изоляты рода *Pseudomonas*, *Vibrio* и *Achromobacter* могут регенерировать фосфаты из зоопланктона, фитопланктона и рыбной муки. Вполне вероятно, что все океанические бактерии способны регенерировать фосфат. Механизм регенерации фосфата связан с автолизом бактериальных клеток и, по-видимому, регулируется концентрацией фосфата в растворе.

Растения не могут использовать органический фосфор и нерастворимые фосфаты. Связанный фосфор становится доступным для растений в результате деятельности грибов, бактерий и актиномицетов. Таким образом, микроорганизмы играют чрезвычайно важную роль в поддержании жизнедеятельности растений.

ПОГЛОЩЕНИЕ ФОСФАТОВ

Для того чтобы проследить за поглощением фосфора в живых системах, многие исследователи использовали радиоактивный фосфор. Как свидетельствуют многочисленные данные, проникновение фосфора в бактериальные клетки не полностью обусловлено осмотическими силами, а регулируется также клеточным анаболизмом. Ряд веществ, таких, как селенит [32], витамин К [66], нитраты [62], магний [14,15], азид натрия, метиленовый синий, 2,6-дихлориндофенол [80], арсенат [48] и грамицидин [81], влияют на поступление фосфата в клетки. По данным некоторых исследователей, дрожжи активно поглощают PO_4^{3-} с помощью гликолитического механизма даже против 100-кратного градиента концентраций [13, 38]. Леггет и Олсен [71] пришли к заключению, что фосфаты, поступающие в дрожжевую клетку путем пассивной диффузии, могут заполнить пространство, составляющее свыше 80% клеточного объема. В дальнейшем поступившие фосфаты аккумулируются в клетке в результате поглощения, зависящего от метаболических процессов. В связи с этим неудивительно, что дыхательные яды влияют на транспорт фосфора. Как показали Варма [120] и Луома [77], поглощение фосфата зависит также от величины pH.

Нельсон и Корнберг [90] изучали метаболизм фосфатов в процессе прорастания бактериальных спор. По данным этих авторов, в течение 5—10 мин фосфат включался в кислотонерастворимый

материал (РНК) и такие кислоторастворимые соединения, как глюкозо-6-фосфат, фруктозодифосфат, АТФ и L-α-глицерофосфат. На этом основании было решено, что поставляющие энергию метаболические реакции протекают уже на очень ранних стадиях прорастания. Пути переноса фосфатных групп при поглощении неорганического ортофосфата клетками *Micrococcus pyogenes* изучали Митчелл и Мойл [86]. Эти исследователи включали меченные по фосфору фосфатные группы во фракции клеточных фосфолипидов, кислоторастворимых неорганических и органических соединений, ДНК, РНК и глицерофосфопротеидов. В покоящихся клетках поступление и выделение фосфатов через осмотический барьер взаимно уравновешивается в течение 70 мин. В растущие или активно метаболизирующие клетки фосфаты проникают через осмотический барьер с такой же скоростью, как и в покоящиеся, однако их движение наружу из клеток прекращается. В процессе дыхания фосфаты накапливаются главным образом в кислоторастворимой неорганической, кислоторастворимой органической и фосфолипидной фракциях, тогда как в процессе роста накопление фосфатов наблюдалось во всех фракциях. Бóльшая часть фосфатов органических фракций первоначально оказывается в кислоторастворимой неорганической фракции.

В заключение отметим, что, как правило, неорганический фосфат быстро включается в процессы клеточного метаболизма и попадает в различные клеточные компоненты. Он проникает в клетку путем диффузии или с помощью системы активного транспорта. Возможно, что в зависимости от стадии роста клетки преобладает тот или иной способ переноса фосфатов через клеточную мембрану.

ФОСФОР КАК РЕГУЛЯТОР РОСТА

Фосфаты играют весьма существенную роль во всех живых системах; вполне естественно поэтому, что при недостаточном содержании фосфатов рост бактерий может ограничиваться. Арсенат подавляет рост *Streptococcus faecalis*, конкурируя с фосфатом за общую систему переноса. Обнаружены мутанты *Streptococcus faecalis*, не обладающие системой транспорта фосфатов, в результате чего их рост сильно ограничивался [47]. О'Брайен [94] показал, что при выращивании дрожжей в 99%-ной D_2O поглощение фосфатов ингибируется; это обусловлено непосредственным воздействием изотопа на процесс переноса. В стабильных культурах *E. coli* В можно синхронизировать клеточное деление, периодически добавляя фосфат [39]. По

данным Постгейта и Хантера [98], повышенная гибель клеток *Aerobacter aerogenes* была вызвана недостаточным содержанием фосфатов в среде. Существуют даже биологические методы определения фосфора с использованием *Aspergillus niger* [106]. Результаты опытов Дефранса [28] с использованием *Penicillium chrysogenum* также подтвердили тот факт, что фосфаты влияют на рост этого гриба, а Нордгейм и Райх [92] показали, что потребление кислорода клетками *Candida utilis* при недостатке фосфатов снижается. Последние данные свидетельствуют об обязательном сопряжении процессов дыхания и поступления фосфатов в клетку. Такие же результаты были получены и на *E. coli* [56].

Известно, что фосфаты влияют на образование внеклеточных метаболитов. Эритромицин, например, образуется в наибольшем количестве в тех случаях, когда концентрация фосфата невелика — от 10 до 7 мкг/мл; при высоких же концентрациях фосфата количество образующегося антибиотика снижается [1].

Хайнен [53, 54] описал связь между обменом силикатов и фосфатов у бактерий. Как выяснилось, в бактериальной клетке происходит частичная замена силикатов фосфатами. Когда клетки культивировали в фосфатной среде, не содержащей силикатов, постепенно все силикаты замещались фосфатами. В фосфатной среде, содержащей силикаты, такого замещения не происходило.

В литературе можно найти множество работ, свидетельствующих о том, что фосфор в доступной форме необходим для роста бактерий. Добавление фосфора в среду, содержащую его в ограниченном количестве, стимулирует деятельность бактерий. В природе, как правило, не наблюдается недостатка фосфора, поскольку существуют громадные запасы углеводов, а обитатели биосферы проявляют поистине удивительную способность к мобилизации больших естественных ресурсов этого элемента.

ДЕТОКСИКАЦИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

Разложение пестицидов почвенными микроорганизмами — важнейший фактор, влияющий на продолжительность пребывания этих соединений в почве. Пестициды не только убивают или снижают численность специфических паразитов. Прямое и непрямое воздействие их на почву может изменить популяцию почвенных микроорганизмов в результате гибели одних, снижения численности других и стимуляции роста некоторых сапрофитных видов. Большая часть органических пестицидов разлагается с различными скоростями одним или несколькими видами

почвенных микроорганизмов [82]. Пребывание пестицидов в почве зависит от их устойчивости, растворимости, адсорбционных свойств, летучести, поглощения растениями, pH почвы, имеющегося органического материала и от других факторов.

Лихтенштейн и Шульц [74] определили, что в почвах, содержащих небольшое число микроорганизмов, или в почвах с пониженной влажностью (т.е. с низкой активностью микроорганизмов) тиофос сохраняется довольно продолжительное время. Однако во влажной суглинистой почве уже через 12 дней исчезает 95% внесенного метилтиофоса и 30% тиофоса. Восстановление тиофоса до аминотиофоса осуществляется главным образом за счет деятельности дрожжей. Позднее Лихтенштейн и др. [75] изучали влияние стерилизации на пребывание тиофоса и диазинона в почве и воде. Эти авторы пришли к выводу, что стерилизация почвы либо обработкой ее азидом натрия, либо автоклавированием снижает число содержащихся в ней бактерий, в результате чего продолжительность пребывания тиофоса в почве увеличивается.

По-видимому, детоксикация в почве таких пестицидов, как карбофос, меркаптофос и фосдрин, осуществляется главным образом за счет химического гидролиза. Однако Мацумура и Боуш [83] выделили два организма (*Trichoderma viride* и *Pseudomonas* sp.), способных метаболизировать карбофос. В разложении диазинона значительную роль играет химический гидролиз. Наряду с этим, по данным Бро-Расмуссена и др. [17], почвенные микроорганизмы также вносят немаловажный вклад в исчезновение этого пестицида.

Однако, несмотря на разложение фосфорорганических пестицидов в биосфере, многочисленные работы свидетельствуют о том, что эти пестициды имеют большое значение в борьбе с некоторыми болезнями сельскохозяйственных культур, вызываемых патогенными грибами. Прекрасный обзор на эту тему сделан Шайнпфлюгом и Юнгом [107]. В нем приведено химическое строение большинства важных фосфорорганических препаратов (выпускаемых промышленностью и находящихся на испытаниях), обладающих фунгитоксичным действием. Обзор, посвященный фунгицидам, опубликовал Бент [11]. Алкилирование, дезалкилирование, конденсация, гидролиз, окисление и восстановление фунгицидов рассмотрены в работе Оуэнса [95].

Мы почти ничего не знаем о тех последовательных специфических реакциях, в процессе которых микроорганизмы обезвреживают и ассимилируют фосфорорганические пестициды. Каждая новая молекула, предоставляемая нами в распоряжение природы, — это новый

вызов, бросаемый популяции микроорганизмов. И наше счастье , что микроорганизмы обладают врожденной способностью минерализовать чужеродные соединения и возвращать элементы в соответствующие естественные круговороты.

ОБМЕН ФОСФОРА

Коферменты

Многие коферменты представляют собой фосфорорганические соединения, действующие в составе ферментов при осуществлении специфических каталитических превращений. Обычно кофермент можно отделить от апофермента, в комплексе с которым он функционирует. Кроме того, один и тот же кофермент может выполнять роль кофактора в ферментах различных типов, принимая таким образом участие во многих реакциях. В отличие от ферментов коферменты – низкомолекулярные вещества небелковой природы – проходят через полупроницаемую мембрану и устойчивы к нагреванию. В табл. 1 перечислены наиболее известные коферменты, содержащие фосфор. Эти коферменты принимают участие в разнообразных реакциях промежуточного обмена. Сведения о других коферментах читатель найдет в книге "The Enzymes" [16].

Самым важным коферментом является, по-видимому, АТФ. Это, однако, отнюдь не означает, что клетка может обойтись без какого-либо другого (или других) кофермента. Каждый кофермент выполняет свою функцию в клетке, вместе с тем очень велико число известных индивидуальных ферментов, для функционирования которых как субстрат или источник энергии необходим АТФ [30]. Если в состав молекулы вместо аденозина входит инозин, уридин, цитидин или гуанозин, то соответствующий кофермент называют инозинтрифосфатом, уридинтрифосфатом и т.д. При отщеплении в результате гидролиза одной ортофосфатной группы образуется аденозиндифосфат (АДФ), инозиндифосфат (ИДФ) и т.д. При удалении двух фосфатных групп образуются монофосфаты.

Молекула АТФ служит "посредником" и "разменной монетой" почти во всех биохимических реакциях. При участии АТФ потенциально эндергонические реакции превращаются в экзергонические во многих ферментативных процессах, столь необходимых для поддержания жизни. В широком смысле утилизация углеводов представляет собой попросту процесс производства АТФ. Реакции, в которых образуется АТФ, хорошо изучены, и их можно найти в любом учебнике по биохимии. По существу все эти реакции сходны независимо от степени

сложности организмов, в которых они протекают. Известно, например, что фермент, выделенный из мышц и дрожжей, нуждается в никотинамидадениндинуклеотиде (НАД) для того, чтобы превратить глицеральдегид-3-фосфат в 1,3-дифосфоглицериновую кислоту. Вместе с тем подобная ферментная система в растительных тканях содержит две дегидрогеназы – одну специфичную в отношении НАД и другую – в отношении никотинамиддинуклеотидфосфата (НАДФ) [121]. Тем не менее конечный результат одинаков.

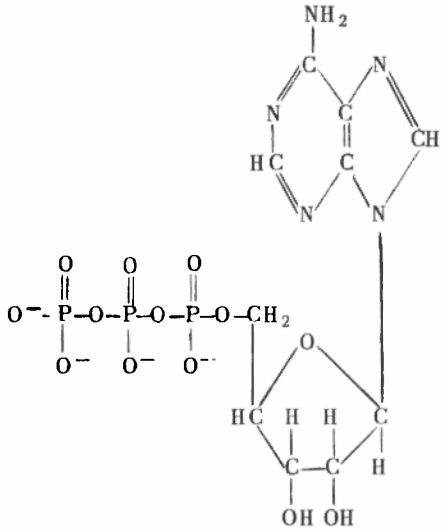
Нуклеиновые кислоты (см. [22])

В 1869 г. Мишер выделил из спермы лосося некий клеточный компонент, который он назвал нуклеином. Этот компонент, но в более очищенном виде теперь известен как дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). До 1944 г., когда была опубликована работа Эвери и др. [8], ученые не представляли сколь важную роль играет ДНК в передаче наследственных свойств. Авторы [8] выделили агент, который трансформировал штаммы пневмококков, образующих шероховатые колонии, в штаммы, образующие гладкие колонии. Они представили данные, свидетельствующие о том, что нуклеиновая кислота, содержащая дезоксирибозу, служила основным агентом, вызывающим трансформацию. Трансформация не была временной; трансформированные клетки теперь обладали свойствами штамма, образующего гладкие колонии, из которого была выделена ДНК. Эти наблюдения послужили связующим звеном между двумя науками – химией и генетикой.

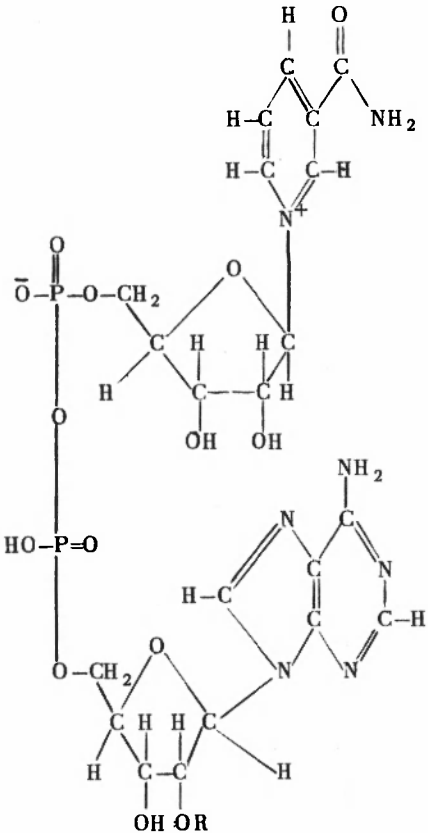
Мишер обнаружил в препарате выделенного им нуклеина фосфор. Наиболее удачные его препараты содержали в среднем 9,59% фосфора и 13,09% азота. По предположению Чаргаффа [22] высокое содержание фосфора, полученное Мишером, обусловлено тем, что для выделения нуклеина была использована минеральная кислота. Под действием кислоты ДНК, вероятно, частично расщепляется. Теперь мы знаем, что ДНК представляет собой двухцепочечную спирализованную полимерную молекулу, содержащую по десять остатков ортофосфата и сахара на один виток спирали и характеризующуюся комплементарным расположением пуриновых и пиримидиновых оснований [123, 124] Структуру ДНК определили по картинам, получаемым при дифракции рентгеновских лучей [35, 131]. Данные, на основании которых пришли к заключению, что гены состоят из ДНК, приведены в работе Синсхеймера [112]. Исследованию ДНК было уделено огромное внимание, и результаты этих исследований можно найти в подробных обзорах и статьях [21, 22, 27].

Таблица 1

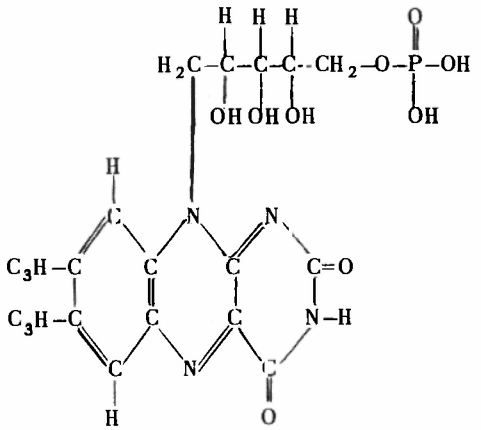
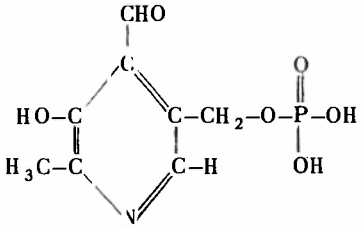
Коферменты, содержащие фосфор

Название кофермента	Структура
Аденозинтрифосфат (АТФ)	

Никотинамидадениндинуклеотид, в котором R = H(НАД); если R= $PO(OH)_2$, то кофермент называется никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ)

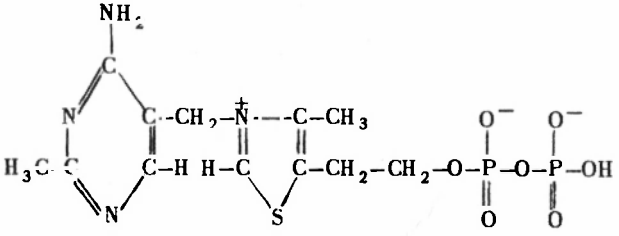


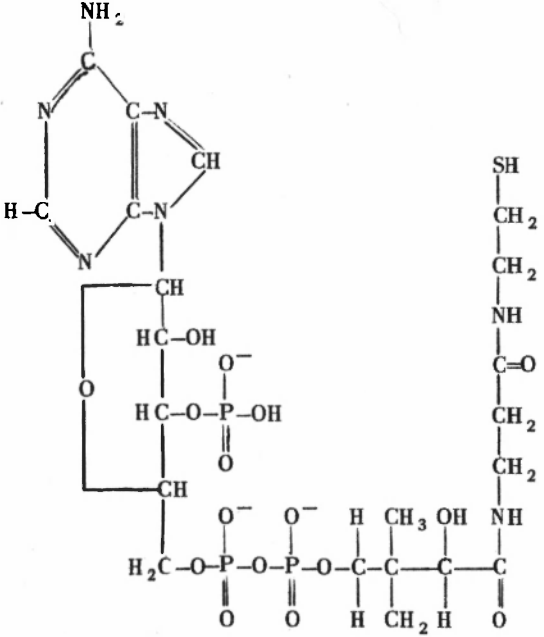
Продолжение табл. 1

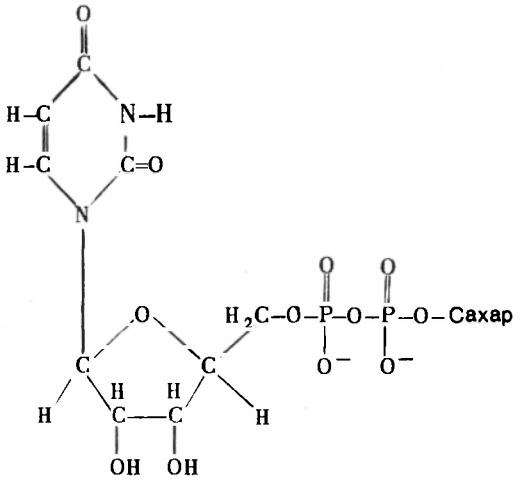
Название кофермента	Структура
Рибофлавинфосфат, или флавинмононуклеотид (ФМН); если молекулы аденинрибозофосфата и ФМН соединяются через фосфатные группы, то образуется флавинадениндинуклеотид (ФАД)	
Пиридоксальфосфат	

Тиаминпирофосфат

Кофермент А





Название кофермента	Структура
Уридиндифосфат сахара	

Помимо ДНК, в клетке содержится другая нуклеиновая кислота — рибонуклеиновая (РНК). По ряду свойств РНК отличается от ДНК, и тем не менее ее функции в процессах клеточного синтеза тесно связаны с ДНК. Молекулы обеих нуклеиновых кислот имеют одинаковый остов, который образуют остатки сахара и фосфата. Остатки пентозы связываются друг с другом в положениях 3' и 5' через ортофосфатные группы. Пентозы в двух нуклеиновых кислотах отличаются друг от друга только тем, что в молекуле РНК один водородный атом в положении 2' замещен гидроксильной группой. Аденин, гуанин и цитозин встречаются как в ДНК, так и в РНК, однако вместо урацила, содержащегося только в РНК, в ДНК содержится его метилированное производное — тимин. Перечисленные выше азотистые основания, пентозы и фосфатные группы, иногда несколько модифицированные, входят в состав нуклеиновых кислот растений, животных и простейших. В бактериальных клетках основная масса фосфора содержится в РНК (обычно $^1/_3$—$^1/_2$ всего фосфора клетки). На долю фосфора, содержащегося в ДНК, приходится всего лишь 5—10% общего фосфора.

Имеются, однако, данные о том, что в молекуле ДНК растений [20], бактерий [10, 31] и животных [19] содержатся азотистые основания, отличные от обычных. Биологическое значение таких изредка встречающихся в ДНК (метилированных и т.п.) пуринов и пиримидинов пока неясно.

Другое загадочное свойство ДНК, которое довольно медленно осознавалось исследователями, — это ее подверженность механическому разрыву [6, 25, 26]. Полагают, что в результате деполимеризации ДНК, происходящей под действием механических нагрузок, разрываются фосфодиэфирные связи. Такое предположение основано на том, что в процессе деполимеризации обнаруживаются новые концевые группы [100, 101].

Исследуя нуклеиновые кислоты *Micrococcus pyogenes*, Митчелл и Мойл [86] нашли, что фосфаты РНК происходят из нуклеотидов кислоторастворимых органических фракций, тогда как фосфаты ДНК — либо непосредственно из кислоторастворимых неорганических фракций, либо из каких-то промежуточных продуктов кислоторастворимых органических фракций. На основании этого авторы пришли к заключению, что в процессе роста фосфаты ДНК и РНК совсем не обновляются или обновляются в очень незначительной степени и что между нуклеиновыми кислотами не происходит непосредственного или опосредованного обмена фосфатами.

В настоящее время выделены ферменты, способные полимеризовать нуклеозидтрифосфаты с образованием РНК или ДНК. Впервые фермент, осуществляющий превращение дезоксинуклеозидполифосфатов в полимер, был выделен из экстрактов *E. coli* Леманом и др. [72]. Субстратами для ДНК-полимеразы служат дезоксинуклеозидтрифосфаты; в присутствии дезоксинуклеозиддифосфатов фермент не работает. Для того чтобы инициировать реакцию полимеризации, в результате которой высвобождается пирофосфат, необходима ДНК-затравка. РНК не способна заменять ДНК в качестве затравки.

Обнаружены также системы, способные полимеризовать нуклеозидполифосфаты с образованием РНК. Грюнберг-Монаго и Очоа [40] выделили такую систему из клеток *Azotobacter vinelandii*. Эта система катализировала образование РНК из нуклеозиддифосфатов и была специфична в отношении дифосфатов и рибозы. Реакция начиналась в присутствии РНК-затравки, хотя никакой связи между структурой РНК-затравки и структурой образующегося продукта обнаружено не было. Этот интересный ферментативный синтез нуклеиновой кислоты рассмотрен в обзоре Грюнберг-Монаго [41].

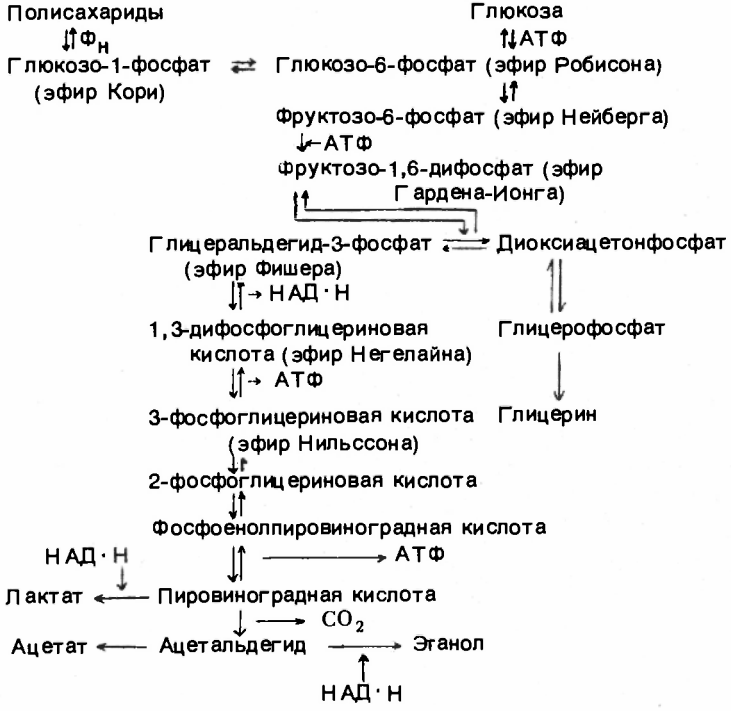
Уровень наших знаний и техника позволяют синтезировать полимерные нуклеиновые кислоты, хотя мы еще не можем достаточно строго контролировать последовательность оснований синтезируемого продукта. Решение тесно связанного с этой проблемой вопроса точного определения нуклеотидной последовательности в молекуле ДНК пока еще находится в стадии разработки. Вероятно, он будет решен в ближайшем будущем. Молекулярный вес самой крупной молекулы ДНК составляет $2 \cdot 10^8$–$2 \cdot 10^9$; это означает, что одна цепь состоит примерно из $3 \cdot 10^5$–$3 \cdot 10^6$ нуклеотидов. Самая маленькая функциональная молекула ДНК фага [119] содержит приблизительно 5000 нуклеотидов. Чаргафф [22] считает, что задача прочтения полной нуклеотидной последовательности ДНК будет решена в XXI столетии.

Углеводы

Мы не станем со всеми подробностями описывать здесь многочисленные метаболические пути, включающие превращения углеводов, а лишь в общих чертах остановимся на участии фосфата в этих процессах. Метаболизм углеводов хорошо освещен в книге Малера и Кордеса "Биологическая химия" [79].

Гликолиз и брожение, являясь по сути дела одним и тем же процессом, протекают в различных системах. В процессе гликолиза гликоген (животный крахмал) должен быть переведен в глюкозофосфат,

в процессе же брожения глюкоза превращается в глюкозофосфат и затем уже начинается последовательная цепь реакций. О необходимости фосфата для бактериального брожения писал в свое время Пастер, но только Гардену и Ионгу [43, 44] удалось показать, что ортофосфат исчезает из среды и из-за этого лимитируется скорость брожения. Эти авторы выделили фосфорилированный сахар (фруктозо-1, 6-дифосфат), известный теперь под названием эфира Гардена–Ионга. По мере того как обнаруживались шаг за шагом отдельные ферменты, промежуточные продукты и кофакторы, перед нами открывалась вся последовательная цепь событий, протекающих при брожении и гликолизе. Обнаруженные соединения обычно называли по имени тех исследователей, которые их выделили. Так, глюкозо-1-фосфат известен как эфир Кори, глюкозо-6-фосфат – как эфир Робисона, фруктозо-6-фосфат – как эфир Нейберга, глицеральдегид-3-фосфат – как эфир Фишера, 1,3-дифосфоглицериновая кислота – как эфир Негелайна и 3-фосфоглицериновая кислота – как эфир Нильссона [33].



Фиг. 1. Гликолиз; схема Эмбдена–Мейергофа–Парнаса.

Данные, полученные при изучении процесса бактериального сбраживания глюкозы с образованием этанола, лактата, глицерина, гликолей и самых разнообразных других продуктов, позволили выяснить все последовательные этапы гликолиза (схема Эмбдена–Мейергофа–Парнаса). Как оказалось, в процессе гликолиза на каждую молекулу свободной глюкозы расходуются 2 молекулы АТФ и образуются 4 (фиг. 1).

Гликолиз представляет собой анаэробный процесс, т.е. он не требует присутствия молекулярного кислорода. Последующее расщепление продуктов гликолиза и высвобождение энергии происходят в аэробном цикле лимонной кислоты. Помимо того, что цикл лимонной кислоты снабжает клетку дополнительными молекулами АТФ, он еще и поставляет важные промежуточные соединения для анаболических, или биосинтетических, процессов. Промежуточные соединения не фосфорилированы, однако в реакциях их превращения участвуют фосфатсодержащие коферменты.

Существует второй путь превращения гексоз, который также можно продемонстрировать на примере метаболизма бактерий. Этот путь известен под несколькими названиями: гексозомонофосфатный шунт, пентозный цикл, фосфоглюконатный путь, окислительный путь обмена гексоз. Его промежуточными продуктами являются фосфорные эфиры, причем некоторые из них образуются и в процессе гликолиза. Такие же соединения, как D-глюконо-δ-лактон-6-фосфат, 6-фосфо-D-глюконат, D-рибулозо-5-фосфат, D-рибозо-5-фосфат, D-седогептулозо-7-фосфат и D-ксилулозо-5-фосфат, характерны только для пентозного цикла. Для более подробного ознакомления с ферментами, коферментами и реакциями с их участием читателю следует воспользоваться книгой Малера и Кордеса [79]. Суммарная реакция имеет вид

$$5\ \text{Глюкозо-6-фосфат} + 6O_2 \rightarrow 5\ \text{Глюкозо-6-фосфат} + 6CO_2 + 6H_2O + \Phi_H.$$

Метаболизм бактериальной клетки включает многочисленные взаимопревращения гексоз и пентоз, не связанные с окислением. В этих взаимопревращениях участвуют и фосфорилированные соединения. Различные микроорганизмы способны взаимопревращать гексозы, пентозы и триозы, а следовательно, и расти в присутствии различных источников углерода. Обобщенные сведения о путях взаимопревращения сахаров можно найти в книге Малера и Кордеса [79]. Известно, что незамещенные сахара окисляются ферментативным путем легче, чем их фосфорные эфиры. Многие из этих реакций обнаружены у бактерий.

Существуют другие второстепенные пути окисления углеводов, характерные для бактерий тех или иных видов. Таков, например,

путь Энтнера—Дудорова у *Pseudomonas* [49]. Однако, как правило, общими путями ассимиляции углеводов следует считать основные реакции, описанные выше. Отметим, что фосфор является ключевым элементом в обмене углеводов.

Фосфолипиды

Фосфолипиды представляют собой эфиры фосфорной кислоты и липида. До середины 50-х годов наши знания о бактериальных фосфолипидах (фосфатидах) были до некоторой степени ограничены, что объяснялось трудностью разделения этих соединений. В настоящее время при исследовании липидов широко пользуются хроматографическими методами. С помощью этих методов было обнаружено, что бактериальные системы содержат многочисленные липиды и фосфатиды. В 1964 г. был опубликован обзор Кейтса [64], посвященный бактериальным липидам, а в 1967 г. подобный обзор был сделан Икавой [59]. Несмотря на то что данные, касающиеся фосфатидов, еще неполны и разноречивы, все же можно сделать некоторые общие выводы. Как и следовало ожидать, представители какого-либо одного семейства бактерий содержат обычно сходные фосфатиды [63]. В клетках грамотрицательных бактерий обнаружены более сложные фосфорсодержащие липополисахариды, чем в клетках грамположительных. Последняя группа бактерий содержит в больших количествах безазотистый фосфатидилглицерин, а также ди- и полифосфатидилглицерины. Фосфатидилэтаноламин, по-видимому, является наиболее обычной составной частью грамотрицательных бактерий, а фосфатидилхолин обнаружен у относительно немногих изученных представителей истинных бактерий [65].

Фактически все липиды в клетках грамположительных бактерий связаны с цитоплазматической мембраной, тогда как у грамотрицательных бактерий липиды содержатся и в клеточной стенке, и в цитоплазматической мембране. Асселенау и Ледерер [7] в обзоре, посвященном химии и метаболизму бактериальных липидов, приходят к выводу, что бактерии коренным образом отличаются от других организмов полным отсутствием стеролов.

Макферлейн [78], анализируя данные, касающиеся бактериальных липидных мембран, отмечает, что мембраны по крайней мере грамположительных бактерий аналогичны митохондриальным мембранам животных тканей. Обе эти структуры содержат цитохромоксидазы и разные дегидрогеназы; кроме того, сходство дополняется чрезвычайно высоким содержанием фосфатидилглицеринов.

В бактериальных клетках обнаружены также липоаминокислоты; к наиболее обычным соединениям такого типа относится фосфатидилсерин. Эти замещенные аминокислоты нельзя считать ни предшественниками, ни активными промежуточными продуктами в синтезе белка [68]. Их роль в клеточном метаболизме пока трудно объяснить.

Фосфолипиды, содержащие глюкозу, редко встречаются в природе, однако имеется сообщение [111] о том, что в клетках некоторых бактерий найдена фосфатидилглюкоза. Глюкозилдиглицериды характерны для липидов грамположительных бактерий [109]. Функции этих соединений в клеточном метаболизме пока еще не выяснены, но предполагают, что они играют существенную роль в метаболических процессах, протекающих на мембранах [111]. Исследуя метаболизм фосфолипидов у *Bacillus licheniformis*, Мормэн и Уайт [87] пришли к заключению, что предположение об участии фосфолипидов в осуществлении функций мембран приводит к путанице. Вероятно, мы лучше поймем процессы, протекающие на мембранах, если прежде, чем анализировать участие липидов, попытаемся разделить мембранные препараты на функционирующие субфракции. Можно, однако, заключить, что фосфатиды выполняют важную роль в цитоплазматических мембранах бактериальных клеток. Об этом свидетельствует хотя бы то, что липиды и белок составляют по крайней мере 70%, а в некоторых случаях почти 100% веса мембран [65].

ВИРУСЫ

Вирусы — это субмикроскопические частицы, способные проникать в подходящую для них клетку-хозяина и размножаться там. Они заражают подавляющее большинство, а возможно, даже и все растения и животных. Вирусы, которые заражают клетки бактерий, называют бактериофагами или просто фагами. Механизм вирусной инфекции особенно интенсивно изучали на системах бактерия—фаг.

Со времени первых биохимических исследований Коэна [23] нам известно, что образование фаговых частиц происходит за счет специфических метаболических процессов внутри бактериальной клетки, которую заражают эти частицы. Фаги не способны размножаться самостоятельно, поэтому они воспроизводятся почти полностью за счет метаболических процессов зараженной бактериальной клетки. Известно, что фаги состоят главным образом из белковой оболочки и находящейся внутри нуклеиновой кислоты.

Фосфор сыграл весьма важную роль в экспериментах, с помощью которых пытались выяснить процесс заражения бактерии фагом.

Фаги (а точнее, их нуклеиновую кислоту) метили радиоактивным фосфором. Последующий анализ показал, что радиоактивная метка включается в клетку-хозяина. Если же белки фагов метили радиоактивной серой, то после проникновения фага в бактерию метка оставалась снаружи [55].

Вирусы, находящиеся вне клеток, совершенно не активны. Теперь мы знаем, что вирусы представляют собой крошечные "кусочки" генетического материала и что потомство вирусной частицы идентично "родительской" вирусной частице, поскольку содержит идентичные хромосомы. По этой причине вирусы служат весьма удобными системами для быстрого изучения последствий внезапного введения в клетку нового генетического материала.

Вирусы подразделяются на ДНК- и РНК-содержащие и не известен ни один вирус, в котором были бы обнаружены сразу обе нуклеиновые кислоты. Молекула нуклеиновой кислоты вируса (и РНК, и ДНК) имеет либо одноцепочечное, либо двухцепочечное строение [125]. Самые мелкие хорошо изученные вирусы – это РНК-содержащие бактериофаги, относящиеся к группе F2 и размножающиеся в клетках *E. coli*. РНК указанных фагов содержит примерно 3000 нуклеотидов, что позволяет ей кодировать 1000 аминокислот. К наименьшим ДНК-содержащим вирусам относится вирус полиомы мышей. ДНК этого вируса представляет собой двойную спираль и имеет молекулярный вес $3 \cdot 10^6$ [126].

Сталь [113] рассмотрел вопросы инактивации фага в результате распада включенного радиоактивного фосфора. Меченные таким образом фаги называют фагами-самоубийцами, так как по мере распада радиоактивного фосфора их нуклеиновая кислота повреждается настолько, что возникающие мутации становятся летальными. Эксперименты подобного рода свидетельствуют о важности фосфора в сохранении целостности вирусной частицы. Вопросы физиологии и генетики бактериофагов прекрасно освещены в книге Хэйса "Генетика бактерий и бактериофагов" [52].

Фосфор жизненно необходим для вирусов не только потому, что он входит в состав вирусных нуклеиновых кислот, – присутствие или отсутствие этого элемента влияет на прикрепление вируса к клетке-хозяину. Харгроув и др. [46] изучали действие различных фосфатов на размножение бактериофагов в культуре молочнокислых бактерий. Оказалось, что 2%-ный ортофосфат оказывал сильное ингибирующее действие. Как полагают, фосфаты связывают кальций, в котором нуждаются фаги. И в самом деле, 13 сильно зараженных штаммов молочнокислых бактерий были практически освобождены от фага путем посева культур на молоко, в котором температура, pH и

концентрация фосфатов поддерживались на определенном уровне. По имеющимся данным фосфат в высоких концентрациях ингибирует образование фага в клетках *Bacillus megaterium* [93] и *Shigella paradisenteriae* [122]. Изучалось также действие фосфатов на многие вирусы растений [61].

Фосфор, содержащийся в клетке-хозяине, играет весьма важную роль не только в метаболизме этой клетки: он необходим и для синтеза нуклеиновой кислоты вируса. Фосфат же, находящийся вне клетки, влияет на прикрепление фага. При соответствующих концентрациях фосфата можно предотвратить проникновение некоторых фагов в клетку, благодаря тому что вирус оказывается не в состоянии прикрепиться к ней.

АВТОЛИЗ

Если нарушена целостность бактериальной мембраны, то клеточное содержимое вытечет в окружающую среду. Обзор работ по изменению проницаемости для высвобождения метаболитов из бактериальной клетки сделан Демэном и Бирнбаумом [29]. Согласно данным некоторых авторов, фосфаты и пирофосфаты вызывают автолиз многих видов кишечных бактерий [104]. По-видимому, фосфаты активируют систему автолитических ферментов в клетке. Известно, что соединения фосфора участвуют в автолизе *Staphylococcus aureus* [130]. K_2HPO_4, $[NaPO_3]_n$, $Na_4P_2O_7$ и глицерофосфат натрия в низких концентрациях вызывают автолиз бактерий. Однако гипофосфит натрия ингибирует автолиз, а фосфит натрия не оказывает никакого действия. Фосфаты непосредственно не влияют на литическую активность. Механизм их действия заключается в том, что они способствуют высвобождению литических ферментных систем из бактериальных клеток. Фосфат (органический или неорганический) необходим для образования автолизина у *Staphylococcus aureus* [129].

Неорганические фосфаты снимают летальное действие стрептомицина на *E. coli* и вызывают выделение нуклеотидов экспоненциально растущими бактериями, обработанными этим антибиотиком [58]. Обнаружено, что многие бактериальные клетки очень чувствительны к осмотическому давлению; если такие клетки не стабилизировать, то лизис можно вызвать, помещая их в гипертоническую среду или еще каким-либо способом, после того как рост клеток прекратится. Вместе с тем лизис *Streptococcus diacetylactis* предотвращается при добавлении глюкозо-1-фосфата [89].

Существует множество способов, с помощью которых клетки можно лизировать, и, несомненно, у некоторых бактерий в литических процессах значительную роль играет фосфор. Обзор, посвященный несбалансированному росту и процессам лизиса, опубликовал Шокмен [110].

ДВИЖЕНИЕ ФОСФОРА В ПОЧВЕ

Джонс и Бромфилд [60] обнаружили, что если рост почвенных бактерий ингибировать формалином, то неорганический фосфат быстро вымывается из почвы, тогда как активная деятельность микроорганизмов в значительной степени предотвращает эти потери.

Полагают, что в почве содержатся почти любые встречающиеся в природе органические соединения, поскольку в ней имеется большое число живых и мертвых микроорганизмов. Однако нуклеиновых кислот в почве обнаружено очень мало (1 млн$^{-1}$), возможно, не больше, чем самих бактерий. Адамс и др. [2] подсчитали, что содержание общего органического фосфора колеблется в пределах 300–500 млн$^{-1}$. Концентрация инозитолгексафосфата составляет 100–300 млн$^{-1}$ [5]. При внесении в почву нуклеиновых кислот, фосфатидилхолина и фитина происходит их дефосфорилирование [96]. Вопросы обмена органических фосфатов в почве рассмотрены в работе Косгроува [24].

ВЫВОДЫ

С тех пор, как Гардену [45] удалось показать, что спиртовое брожение зависит от присутствия неорганического фосфата, биохимики открыли удивительные и разнообразные проявления и функции фосфорных эфиров в клеточном метаболизме. Едва ли существует такой процесс в клетке, в котором в той или иной форме не участвовали бы фосфорные эфиры.

Почти все наши знания по биохимии основываются на данных, полученных при исследовании in vitro изолированных и часто очищенных систем. Правда, потом мы пытаемся истолковать эти данные с позиций клеточного метаболизма, который, по сути дела, представляет собой сложную головоломку. Технология бесчисленных систем, существующих в живой клетке, нам неизвестна. Трудно даже вообразить те многочисленные события, которые одновременно совершаются в ней. И все эти события тесно связаны друг с другом посредством общих предшественников, промежуточных и конечных продуктов.

Организованные определенным образом нуклеиновые кислоты, фосфолипиды, белки, полисахариды и другие клеточные компоненты располагаются в соответствующих участках клетки. Метаболизм в целом, вероятно, находится под контролем генома, который в то же время постоянно вопроизводит себя.

Наряду с четко выраженным биохимическим единством, свойственным разнообразным жизненным формам, необходимо отметить и весьма значительное их биохимическое разнообразие. Это разнообразие у простейших настолько велико, что, как полагают, они представляют собой далеко не однородную группу организмов. Однако все жизненные формы объединены нуклеиновыми кислотами, а нуклеиновые кислоты – фосфором.

Микроорганизмы участвуют в многочисленных превращениях фосфора. К числу таких превращений относятся: а) изменение растворимости неорганических соединений фосфора; б) минерализация органических соединений с высвобождением ортофосфатов; в) включение доступных неорганических анионов в цитоплазму (процесс иммобилизации, аналогичный фиксации азота) и, наконец, г) окисление и восстановление неорганических соединений фосфора. Для круговорота фосфора в природе особенно важное значение имеют процессы минерализации и иммобилизации, осуществляемые бактериями [4].

Следовательно, не будь в биосфере микроорганизмов, фосфор очень скоро стал бы недоступен для растений, и жизнь на нашей планете прекратилась бы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abou-Zeid A.A., El-Gamal A.A.*, Indian J. Exp. Biol., **7**, 276, 1969.
2. *Adams A.P., Bartholomew W.V., Clark F.E.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **18**, 40, 1954.
3. *Albertson O.E.*, U.S. Patent No. 3, 485, 750, 1967.
4. *Alexander M.*, Soil Microbiology, Wiley, New York, 1964.
5. *Anderson G.J.*, Soil, **12**, 276, 1961.
6. *Anderson N.G.*, Nature, **172**, 807, 1953.
7. *Asseleneau J., Lederer E.*, in Lipide Metabolism, *Bloch K., Ed.*, Wiley, New York, 337, 1960.
8. *Avery O.T., MacLeod C.M., McCarty M.*, J. Exp. Med., **79**, 137, 1944.
9. *Barth E.F., Ettinger M.B.*, U.S. Patent No. 3, 480, 144, 1968.
10. *Belozersky A.N., Spirin A.S.*, The Nucleic Acids, *Chargaff E., Davidson J.N., Eds.*, Ill, Academic Press, New York, 147, 1960.
11. *Bent K.J.*, Endeavour, **28**, 129, 1969.
12. *Berman T.*, Nature, **224**, 1231, 1969.
13. *Borst-Pauwels G.W.F.H.*, Biochim. Biophys. Acta, **65**, 403, 1962.

14. *Borst-Pauwels G.W.F.H.*, Naturwiss., **49**, 454, 1962.
15. *Bosrt-Pauwels G.W.F.H.*, Acta Bot. Neer., **16**, 125, 1967.
16. *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, The Enzymes, **2, 3**, Academic Press, New York, 1960.
17. *Bro-Rasmussen F., Noddegaard E., Voldum-Clausen K.*, J. Sci. Food Agric., **19**, 278, 1968.
18. *Cecil L.K.*, Chem. Eng. Prog. Symp., Ser. **63**, 159, 1967.
19. *Chargaff E., Compton C.F., Lipshitz R.*, Nature, **172**, 298, 1953.
20. *Chargaff E.*, The Nucleic Acids, *Chargaff E., Davidson J.N.*, Eds., 1, Academic Press, New York, 307, 1955.
21. *Chargaff E., Davidson J.N.*, Eds., The Nucleic Acids, **I**, 1955; **II**, 1955; **III**, 1960, Academic Press, New York.
22. *Chargaff E.*, Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol., **8**, 297, 1968.
23. *Cohen S.S.*, Fed. Proc., **20**, 641, 1963.
24. *Cosgrove D.J.*, Soil Biochemistry, *McLarsen A.D., Peterson G.H.*, Eds., Dekker, New York, 216, 1967.
25. *Davidson P.F.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **45**, 1560, 1959.
26. *Davidson P.F., Freifelder D.*, J. Mol. Biol., **16**, 490, 1966.
27. *Davidson P.F.*, Gold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., **33**, 403, 1968.
28. *Defrance A.*, C.R., **259**, 864, 1964.
29. *Demain A., Birnbaum J.*, Curr. Top. Microbiol. Immunol., **46**, 1, 1968.
30. *Dixon M., Webb E.C.*, Enzymes, 2nd. ed., Academic Press, New York, 1964.
31. *Doskoeil J., Sormova Z.*, Biochim. Biophys. Acta, **95**, 513, 1965.
32. *Falcone G.*, Giorn. Microbiol., **8**, 129, 1960.
33. *Farber F.*, History of Phosphorus, National Museum Bulletin No. 240, 177, 1965.
34. *Feng T.H.*, Water and Sewage Works, **109**, 431, 1962.
35. *Franklin R.E., Gosling R.G.*, Acta Crystallogr., **6**, 678, 1953.
36. *Gerretsen F.C.*, Plant and Soil, **1**, 51, 1948.
37. *Goodman B.L., Mikkelson K.A.*, Chem. Eng., **77**, 75, 1969.
38. *Goodman J., Rothstein A.*, J. Gen. Physiol., **40**, 915, 1957.
39. *Goodwin B.C.*, Eur. J. Biochem., **10**, 515, 1969.
40. *Grunberg-Mango M., Ochoa S.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3165, 1955.
41. *Grunberg-Mango M.*, Ann. Rev. Biochem., **31**, 301, 1962.
42. *Hall M.W., Engelbrecht R.S.*, Water Wastes Eng., **6**, 50, 1969.
43. *Harden A., Young W.*, J. Chem. Soc., **21**, 189, 1905.
44. *Harden A., Young W.*, Proc. Roy. Soc. (London), **B129**, 174, 1906.
45. *Harden A.*, Alcoholic Fermentations, 3rd. ed., Longmans, Green, and Company, New York, 1923.
46. *Hargrove R.E., McDonald F.E., Tittsler R.P.*, J. Dairy Sci., **44**, 1799, 1961.
47. *Harold F.M., Harold R.L., Abrams A.*, J. Biol. Chem., **240**, 3145, 1965.
48. *Harold F.M., Baarda J.R.*, J. Bacteriol., **91**, 2257, 1966.
49. *Harris I., Meriwether B.P., Park J.H.*, Nature, **198**, 154, 1963.
50. *Harwood J.E., Steenderen R.A., Kuhn A.L.*, Water Res., **3**, 417, 1969.
51. *Harwood J.E., Steenderen R.A., Kuhn A.L.*, Water Res., **3**, 425, 1969.
52. *Hayes W.*, The Genetics of Bacteria and Their Viruses, 2nd. ed., Wiley, New York, 1968.
53. *Heinen W.*, Arch. Microb., **41**, 229, 1962.

54. *Heinen W.*, Arch. Microb., **45**, 145, 1963.
55. *Hershey A.D., Chase M.*, J. Gen. Physiol., **36**, 39, 1952.
56. *Holzer H., Grunicke H.*, Biochim. Biophys. Acta, **53**, 591, 1961.
57. *Horn J.A., DePrater B.L., Witherow J.L.*, Water Wastes Eng., **6**, 40, 1969.
58. *Hurwitz C., Rasano C.L., Peabody R.A.*, Biochim. Biophys. Acta, **72**, 80, 1963.
59. *Ikawa M.*, Bacteriol. Rev., **31**, 54, 1967.
60. *Jones O.L., Bromfield S.M.*, Austr. J. Agric. Res., **20**, 653, 1969.
61. *Kado C.I.*, Nature, **197**, 925, 1963.
62. *Kaltwasser H., Vogt G., Schlegel H.G.*, Arch. Mikrobiol., **44**, 259, 1962.
63. *Katchman B.J.*, Phosphorus and Its Comppounds, **II**, *Van Wazer J.R.*, Ed., Interscience, New York, 1337, 1961.
64. *Kates M.*, "Bacterial Lipids", in Advances in Lipid Research, **2**, *Paoletti R., Kritchevsky D.*, Eds,, Academic Press, New York, 17, 1964.
65. *Katznelson H., Peterson E.A., Rouatt J.W.*, Can. J. Bot., **40**, 1181, 1962.
66. *Kitamikado M.*, Hakko Zasshi, **37**, 242, 1959; Chem. Abstr., **54**, 16534C, 1959.
67. *Kobus J.*, Rocz. Nauk Poln., Ser. D, **91**, 5, 1961; Chem. Abstr., **66**, 6417a. 1961.
68. *Kobus J.*, Acta Microbiol. Pol., **11**, 265, 1962.
69. *Kroner R.C., Gales M.E.*, U.S. Fed. Water Pollut. Control Adm., 28, 1966.
70. *Lear D.W., Jr.*, "Bacterial Participitation in Phosphate Regeneration in Marine Ecosystems", Diss. Abstr., **B27**, 2, 359, Order No. 66-4407, 1966.
71. *Leggett J.E., Olsen R.*, Plant Physiol., **39**, 387, 1964.
72. *Lehman I.R., Bessman M.J., Simms E.S., Kornberg A.*, J. Biol. Chem., **233**, 163, 1958.
73. *Levin G.V., Shapiro J.*, J. Water Pollut. Control Fed., **37**, 800, 1965.
74. *Lichtenstein E.P., Schultz K.R.*, J. Econ. Entomol., **57**, 618, 1964.
75. *Lichtenstein E.P., Fuhremann T.W., Schultz K.R.*, J. Agric. Food Chem., **16**, 870, 1968.
76. *Louw H.A., Webley D.M.*, J. Appl. Bacteriol., **22**, 227, 1959.
77. *Luoma H.*, Arch. Oral Biol., **13**, 1331, 1968.
78. *Macfarlane M.G.*, Metabolism and Physiological Significance of Lipids, *Dawson R.M.C., Rhodes D.N.*, Eds., Wiley, New York, 399, 1964.
79. *Mahler H.R., Cordes E.H.*, Biological Chemistry, Harper and Row, New York, 1966.
80. *Malkov A.M., Deeva V.E.*, Mikrobiol., **30**, 229, 1961; Chem. Abstr., **56**, 3908b, 1961.
81. *Mallin M.L., Kaplan N.O.*, J. Bacteriol., **77**, 125, 1959.
82. *Martin J.P.*, "Pesticides, Their Effects on Soils and Water", Symposium Papers, Columbia, Ohio, 95–108, 1965.
83. *Matsumura F., Boush G.M.*, Science, **153**, 1278, 1966.
84. *McLachlan K.D., Norman B.W.*, J. Aust. Inst. Agric. Sci., **27**, 244, 1961.
85. *Merzari A.H., Suarez S.F., Godoy A.*, Arg. Rep., Com. Nacl. Energ. At., Inf., **93**, 8, 1963.
86. *Mitchell P., Moyle J.M.*, J. Gen. Microbiol., **9**, 257, 1953.
87. *Morman M.R., White D.C.*, J. Bacteriol., **104**, 247, 1970.
88. *Motohashi K., Matsudaria C., Tohoku J.*, Agric. Res., **20**, 73, 1969.

89. *Moustafa H.H., Collins E.B.*, J. Bacteriol., **95**, 592, 1968.
90. *Nelson D., Kornberg A.*, J. Biol. Chem., **245**, 1146, 1970.
91. *Nesbitt J.B.*, J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 701, 1969.
92. *Nordheim W., Rieche A.*, Naturwiss., **53**, 441, 1966.
93. *Northrop J.H.*, J. Gen. Physiol., **34**, 715, 1957.
94. *O'Brein R.T.*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **117**, 555, 1964.
95. *Owens R.G.*, Ann. N.Y. Acad. Sci., **160**, 114, 1969.
96. *Pearson R.W., Norman A.G., Ho C.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **6**, 168, 1941.
97. *Пиковская Р.И.*, Сообщ. АН Груз. ССР, **56**, 413, 1969.
98. *Postgate J.R., Hunter J.R.*, J. Gen. Microbiol. **34**, 459, 1964.
99. *Rice A.H.*, U.S. Patent No. 3, 171, 804, 1965.
100. *Richards O.C., Boyer P.D.*, J. Mol. Biol., **11**, 327, 1965.
101. *Richardson C.C.*, J. Mol. Biol., **15**, 49, 1966.
102. *Roche A., DeBarjac H.*, Ann. Inst. Pasteur, **96**, 781, 1959.
103. *Rose R.E.*, N.Z.J. Sci. Technol., **38B**, 773, 1957.
104. *Salmon J.*, C.R. Soc. Biol., **145**, 1413, 1951.
105. *Scalf M.R., Pfeffer F.M., Lively L.D., Witherow J.L., Priesing C.P.*, J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civil Eng., **95**, 817, 1969.
106. *Schalscha B.E., Bentjerodt O.*, Agric. Technol., **29**, 24, 1969; Chem. Abstr., **71**, 80220a, 1969.
107. *Scheinpflug H., Jung H.F.*, Pflangenscultz-Nachr. Bayer., **21**, 79, 1968.
108. *Sen A., Paul N.B.*, Curr. Sci. (India), **26**, 222, 1957.
109. *Shaw N., Baddiley J.*, Nature, **217**, 142, 1968.
110. *Shockman G.D.*, Bacteriol. Rev., **29**, 345, 1965.
111. *Short S.A., White D.C.*, J. Bacteriol., **104**, 126, 1970.
112. *Sinsheimer R.L.*, Science, **125**, 1123, 1957.
113. *Stahl F.W.*, The Viruses, **2**, *Burnet F.M., Stanley W.M.*, Eds., Academic Press, New York, 1959.
114. *Stethers H.*, Department of Research and Control, Research Report, 25, 1968.
115. *Subba-Rao N.S., Bajpaj P.D.*, Experientia, **21**, 386, 1965.
116. *Sundara-Rao W. V.B., Sinha M.K.*, Indian J. Agric. Sci., **33**, 272, 1963.
117. *Tardieux-Roche A.*, Ann. Inst. Pasteur, **103**, 314, 1962.
118. *Tardieux-Roche A.*, Ann. Inst. Pasteur, **103**, 565, 1964.
119. *Thomas C.A., MacHattie L.A.*, Ann. Rev. Biochem., **36**, 485, 1967.
120. *Varma M.M.*, Water and Sewage Works, **110**, 364, 1963.
121. *Velick S.F.*, Methods in Enzymology, **1**, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 401, 1955; *Krebs E.C.*, ibid., I, 407, *Gibbs M.*, ibid., I, 411.
122. *Wahl R., Blum-Emerique L.*, Ann. Inst. Pasteur, **80**, 155, 1951.
123. *Watson J.D., Crick F.H.C.*, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., **18**, 123, 1953.
124. *Watson J.D., Crick F.H.C.*, Nature, **171**, 737, 1953.
125. *Watson J.D.*, Molecular Biology of the Gene, Benjamin, New York,, 342, 1965.
126. *Watson J.D.*, Molecular Biology of the Gene, Benjamin, New York, 359, 1965.
127. *Watt W.D., Hayes F.R.*, Limnol. Oceanogr., **8**, 276, 1963.
128. *Weaver P.J.*, J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 1647, 1969.
129. *Welsch M., Salmon J., Heusghem C.*, C.R. Soc. Biol., **143**, 1152, 1949.
130. *Welsch M.*, C.R. Soc. Biol., **141**, 1253, 1951.
131. *Wilkins M.F.H., Stokes A.R., Wilson H.R.*, Nature, **171**, 738, 1953.

28

ФОСФАТАЗЫ

Дж. Федер

"Монсанто компани", отдел новых предприятий,
Сент-Луис, штат Миссури

Под общим названием "фосфатазы" объединено большое число ферментов, которые катализируют гидролиз эфиров и ангидридов фосфорной кислоты [1]. Комиссия по ферментам при Международном биохимическом союзе делит эти ферменты на пять основных групп (подподклассов) [2]: 1) гидролазы фосфомоноэфиров (фосфомоноэстеразы) (КФ 3.1.3); 2) гидролазы фосфодиэфиров (КФ 3.1.4); 3) гидролазы трифосфомоноэфиров (КФ 3.1.5); 4) ферменты, действуюшие на фосфорилсодержащие ангидриды (КФ 3.6.1), и 5) ферменты, действующие на P—N-связи (КФ 3.9), например фосфоамидазы (КФ. 3.9.1.1). В этой главе дается краткая характеристика каждого подкласса с описанием физических, химических и ферментативных свойств входящих в эти подподклассы ферментов, причем особое внимание уделено фосфомоноэстеразам, другие же подподклассы рассмотрены весьма поверхностно.

Производные фосфорной кислоты играют огромную роль в клеточном метаболизме. Любая живая система — от примитивного одноклеточного до чрезвычайно сложно организованного млекопитающего оснащена самыми разнообразными ферментами, которые гидролизуют соединения, содержащие фосфатные группы. Возросший за последние годы интерес к проблемам защиты окружающей среды заставляет нас более внимательно отнестись к вопросам, связанным с ролью фосфатов в экологии человека. Общий обзор фосфатаз, несомненно, поможет нам понять значение биологических систем, таких, например, как различные микроорганизмы, в поддержании равновесия различных экосистем после стрессовых воздействий на них полифосфатами и другими производными фосфорной кислоты.

ФОСФОМОНОЭСТЕРАЗЫ (ГИДРОЛАЗЫ ФОСФОМОНОЭФИРОВ, КФ 3.1.3)

Фосфомоноэстеразы катализируют гидролиз моноэфиров ортофосфорной кислоты. В этой группе встречаются ферменты с достаточно широкой субстратной специфичностью, например щелочные и кислые фосфатазы, а также более специфичные ферменты, такие, как фосфосеринфосфатазы, нуклеотидазы, гексозомоно- и гексозодифосфатазы, глицерофосфатазы. Как известно, фосфомоноэстеразы расщепляют эфирные P – O-связи [1, 3]. Кроме того, подобно фосфодиэстеразам, фосфомоноэстеразы обладают трансферазной активностью [1, 4–9]. Следует отметить, что трансферазная активность характеризуется значительно большей стереоспецифичностью, чем гидролитическая [10, 11]. Для более подробного ознакомления с этими вопросами рекомендуем читателям воспользоваться обзором, вышедшим под редакцией Фишмана [11а].

Щелочные фосфатазы (КФ 3.1.3.1)

Щелочные фосфатазы, не обладающие достаточно строгой специфичностью, были выделены из самых разнообразных биологических объектов, начиная от микроорганизмов и кончая тканями млекопитающих. Эти ферменты характеризуются щелочным оптимумом pH и широким кругом разнообразных фосфатных субстратов. К числу наиболее хорошо изученных фосфомоноэстераз относится щелочная фосфатаза, выделенная из клеток *E. coli* [12 – 36]. Показано [15, 16], что при недостатке фосфата в ростовой среде различные штаммы *E. coli* образуют большие количества внутриклеточной щелочной фосфатазы. Эти данные позволили предположить, что синтез щелочной фосфатазы осуществляется по принципу отрицательной обратной связи, причем репрессором служит фосфат. В отличие от щелочной содержание в клетке кислой фосфатазы всегда постоянно. Ее выделяли из экстрактов разрушенных клеток различными методами [17 – 20].

Мэлами и Хорекер [21] выделили фосфатазу в кристаллическом виде из надосадочной фракции после превращения клеток *E. coli* в сферопласты с помощью лизоцима и ЭДТА [22, 23]. По данным Брокмана и Хеппела [24], щелочная и кислая фосфатазы, а также циклическая фосфодиэстераза локализуются вблизи поверхности клетки с внешней стороны плазматической мембраны. Выделенная из клеток *E. coli* щелочная фосфатаза представляет собой димер с молекулярным весом примерно 86000 [25], содержащий две идентичные субъединицы [26].

Рейнольдс и Шлезингер [27–29] показали, что этот димер обратимо диссоциирует в присутствии 6 М гуанидинхлорида. Щелочная фосфатаза относится к группе металлоферментов; в ее состав входят прочно связанные атомы цинка, необходимого для функционирования фермента [30–32], причем 1 димер белка с молекулярным весом 89000 содержит 4 г · атом цинка [20, 33, 34]. Симпсону и Вэлли [35] удалось выяснить, что два из них связаны с каталитической активностью фермента, а два выполняют структурную функцию. Щелочные фосфатазы катализируют гидролиз большого числа фосфорных эфиров, в том числе *n*-нитрофенилфосфата [17–20], нуклеозидполифосфата, дезоксинуклеозидполифосфата, неорганического пирофосфата, триполифосфата и метаполифосфата с короткой цепью [36]. Ни одна из щелочных фосфатаз не обладает фосфодиэстеразной активностью [13, 14]. Гэрен и Левинталь [17, 18] обнаружили, что щелочная фосфатаза *E. coli* с одинаковой легкостью гидролизует *n*-нитрофенилфосфат, глюкозо-1-фосфат, аденозин-3'- или 5'-фосфат, рибофлавин-5 -фосфат, L-гистидинолфосфат и некоторые пиримидиновые мононуклеотиды. Как сообщают Андерсон и Нордли [37], высокоочищенная щелочная фосфатаза *E. coli* катализирует также перенос фосфорильной группы от пирофосфата к глюкозе. Такой перенос предполагает существование механизма, включающего образование в качестве промежуточного продукта фосфорилированного фермента. Об образовании фосфопротеида при инкубации смеси щелочных фосфатаз, в состав которой входит фермент из тонкого кишечника теленка, с меченым неорганическим фосфатом сообщили Энгстром и Эгрен [38–41], а также некоторые другие исследователи [42–44], причем, по данным Шварца и Липмана [19], присоединившийся фосфат ковалентно связан с серином. Анализ кинетики этой ферментативной реакции подтверждает представление о том, что в процессе гидролиза фосфатных эфиров щелочными фосфатазами в качестве промежуточного продукта образуется фосфорилированный фермент [45–51].

Известно, что щелочные фосфатазы содержатся в экстрактах *Neurospora crassa* [52–54]. Куо и Блюменталь [55], выделив этот фермент из мицелия нейроспоры и очистив его, определили, что он проявляет максимальную активность при pH 9,0, когда в качестве субстрата используется β-глицерофосфат. Фермент активен по отношению к ряду фосфатных производных, в том числе к α- и β-глицерофосфату, глюкозо-6-фосфату, глюкозамин-6-фосфату, рибозо-5-фосфату, аденозин-5'-фосфату, L-гистидинолфосфату, *n*-нитрофенилфосфату и фосфо-L-гомосерину, но не активен по отношению к ацетилфосфату,

фосфоамидату калия, пирофосфату калия, тиаминпирофосфату, фосфо-DL-серину и фосфо-DL-треонину. Образование щелочной фосфатазы у нейроспоры в отличие от образования ее у *E. coli* и подобно образованию кислой фосфатазы не подавляется фосфатами, содержащимися в ростовой среде.

Имеются сведения [56], что в среде с невысокими концентрациями неорганического фосфата в клетках *N. crassa* дикого типа синтезируется щелочная фосфатаза, репрессируемая ортофосфатом. Молекула этого фермента представляет собой димер (молекулярный вес 154000), который в смеси 6 М гуанидина и меркаптоэтанола [57] диссоциирует с образованием 2 субъединиц (молекулярный вес каждой из них равен 77000).

Фермент, являющийся гликопротеидом (содержит 11,5% углеводов), составляет 1% общего белка клетки, синтезированного в дерепрессированных культурах этого плесневого гриба. Кэднер и Ник [58] обнаружили, что ЭДТА стимулирует активность щелочной фосфатазы *N. crassa*, тогда как активность других щелочных фосфатаз, в том числе и фосфатазы *E. coli*, подавляется под действием этого соединения. В отсутствие ЭДТА и при использовании в качестве субстрата *п*-нитрофенилфосфата на графике зависимости активности фермента от pH между величинами pH 6,5 и 8,0 наблюдается плато, а затем активность увеличивается [58]. Из клеток *Saccharomyces cerevisiae* была выделена неспецифическая щелочная фосфатаза вместе с гистидинолфосфатазой [59]. Эта щелочная фосфомоноэстераза гидролизовала различные фосфомоноэфиры, такие, как L-гистидинолфосфат, *п*-нитрофенилфосфат, 5'-АМФ, α-глицерофосфат, глюкозо-6-фосфат и О-фосфосерин. Оптимум активности фермента при гидролизе *п*-нитрофенилфосфата и L-гистидинолфосфата находится в интервале pH 8,5 – 8,8; величина K_M для гистидинолфосфата составляет $5{,}2 \cdot 10^{-4}$, а для *п*-нитрофенилфосфата $1{,}2 \cdot 10^{-4}$.

О выделении двух фракций щелочной фосфатазы из экстрактов пекарских дрожжей сообщили Аттиас и др. [60]. Одна из фракций с оптимумом pH 10, если в качестве субстрата использовали *п*-нитрофенилфосфат, характеризуется широкой субстратной специфичностью; ионы Mg^{2+} повышали, а ионы Be^{2+} и Zn^{2+} снижали активность этой фракции. Другая фракция фермента обладает специфичностью по отношению к нитрофенилфосфату, а оптимум pH для нее равен 8,4. По данным Вуда и Тристрема [61], щелочная фосфатаза *B. subtilis* локализована в плазматической мембране. Неспецифические щелочные фосфатазы выделены, кроме того, из различных тканей млекопитающих [13],

в том числе из почек, костного мозга [62, 63] и слизистой кишечника [32, 39, 64–67]. Щелочная фосфатаза, выделенная из тонкого кишечника теленка, подробно изучена Энгстромом [32, 39], который показал, что она включает фосфорилсерин. Розенблюм и др. [68], выделив и очистив щелочную фосфатазу из костного мозга морской свинки, определили, что на 400000 г белка в ней содержится 3 – 5 г · атом Zn. Щелочные фосфатазы выделены также из амниотической жидкости [69] и плаценты [70–72].

В отличие от щелочных фосфатаз из других тканей фермент, выделенный из плаценты человека, устойчив к нагреванию [72]; он представляет собой основную щелочную фосфатазу сыворотки в период беременности [73, 74].

Имеются сообщения о том, что в ядах некоторых змей содержатся неспецифические щелочные монофосфатазы [75–77].

Кислые фосфатазы (фосфогидролазы моноэфиров ортофосфорной кислоты, КФ 3.1.3.2)

Неспецифические кислые фосфатазы, подобно щелочным фосфатазам, характеризуются широкой специфичностью по отношению к ряду фосфомоноэфиров, но оптимальную активность они проявляют в кислой среде. Эти ферменты очень широко распространены [78], и их можно выделить из дрожжей [79–82], *E. coli* [83–86], *Escherichia freundii* [87], *Neurospora crassa* [54, 55, 88–90], клубней картофеля [91–96], листьев пшеницы [97–99], зародышей пшеницы [100], листьев табака [101], проростков люпина [102], соевых бобов [103, 104] и некоторых животных тканей, например из ткани печени [105–110], мозга [111–113], предстательной железы [114–119], селезенки [120–122], плаценты [123–126] и костной ткани [133–137], а также из молока [127] и эритроцитов [128–132].

По данным Ван-Хофстена и Пората [83], в клетках *E. coli* содержится несколько кислых фосфатаз. Используя хроматографию, зонный электрофорез и гель-фильтрацию, авторам [83] удалось выделить и очистить одну из этих фосфатаз. Выделенный фермент характеризовался высокой устойчивостью в 1 М уксусной кислоте в отсутствие солей. Оптимальная активность фермента в отношении *n*-нитрофенилфосфата проявляется при величинах pH 4 – 5, а K_M для этого фермента составляет $3 \cdot 10^{-3}$ М. Присутствие фосфатов не подавляет образование кислой фосфатазы, как это наблюдалось в случае щелочной фосфатазы *E. coli* [15, 16, 83]. Минимальный молекулярный вес фермента составляет 13000 – 14000 [83].

Кислая фосфатаза *E. coli* катализирует гидролиз глюкозо-6-фосфата, глюкозо-1-фосфата и *n*-нитрофенилфосфата, но не действует на α-глицерофосфат и аденозин-5'-фосфат [83]. Тани и др. [87] удалось получить кристаллическую кислую фосфатазу из экстрактов *Escherichia freundii*. Оптимальная активность этого фермента наблюдалась при pH 6,0, если в качестве субстрата использовали *n*-нитрофенилфосфат. Кроме того, фермент действовал на фосфаты сахаров, нуклеозиды, фенилфосфат и ацетилфосфат и, помимо гидролазной, обладал также трансфосфорилазной активностью в отношении пиридоксина.

Раутанен и Керккейнен [81] в клетках *Torulopsus utilis*, а Шмидт и др. [82] в клетках пекарских дрожжей обнаружили кислые фосфатазы, синтез которых репрессируется фосфатом. Данные Шмидта и др. [80] позволяют предположить, что выделенная ими кислая фосфатаза локализована в отсеке, расположенном около поверхности клетки. Оптимум активности фермента наблюдается вблизи pH 3,6, если в качестве субстрата используют фенилфосфат. В ряде исследований было показано, что кислая фосфатаза пекарских дрожжей, оптимум pH которой лежит в пределах 3 – 4, локализована в клеточной стенке [80, 138 – 141].

Бэр и Стейн-Парве [142 – 144] выделили эту кислую фосфатазу и изучили механизм ее действия. Им не удалось выявить промежуточный фосфорилированный фермент, поэтому они предположили, что механизм действия кислой фосфатазы дрожжей состоит в замещении без образования ковалентной связи. Такой механизм аналогичен механизму неферментативного гидролиза фосфомоноэфиров и совершенно отличен от механизма действия щелочной фосфатазы, а также кислой фосфатазы из ткани предстательной железы, которая, как считают Гринберг и Нахмансон [145], образует в качестве промежуточного продукта фосфорилированный фермент.

Куо и Блюменталь очистили кислую фосфатазу из клеток *Neurosposa crassa* [54, 88]. Оптимум pH этого фермента был равен 5,6 при использовании в качестве субстрата β-глицерофосфата и глюкозамин-6-фосфата. Фермент обладал широкой специфичностью, действуя на фосфомоноэфиры как первичных, так и вторичных спиртов, но не проявлял каталитической активности по отношению к фосфодиэфирам, неорганическим и органическим пирофосфатам или фосфопротеидам. Различные ионы металлов не влияли на активность фермента, не наблюдалось также ингибирующего действия комплексообразующих агентов, таких, как ЭДТА, цианистый калий и диэтилдитиокарбонат [54].

Найс [90] обнаружил щелочную фосфатазу, синтез которой репрессируется фосфатом, в культуральной среде и мицелии нормального штамма *N. crassa*, растущей в условиях недостатка фосфата. Оптимальная активность фермента проявлялась при pH 5,6. Этот фермент характеризовался более узкой специфичностью к субстрату, чем другие фосфомоноэстеразы *N. crassa*, катализируя лишь гидролиз фосфодиэфиров, фосфоенолпирувата и фенилфосфата и не действуя на фосфохолин, фосфосерин, фосфаты сахаров, β-глицерофосфат, НАД, АМФ, пирофосфат и триметафосфат [90].

Изучив кинетику гидролиза β-глицерофосфата и нитрофенилфосфата с участием кислой фосфатазы картофеля, Альварес [94] высказал предположение относительно механизма гидролиза моноэфиров фосфорной кислоты. По его мнению, в этом процессе в качестве промежуточного продукта участвует фосфорилированный фермент. Об образовании такого фосфорилированного фермента свидетельствует нуклеофильная атака третичного атома азота имидазола на атом фосфора субстрата.

Хсу и др. [96] описали быстрый метод получения неспецифической фосфомоноэстеразы из картофеля и изучили механизм ее действия, используя в качестве субстрата *п*-нитрофенилацетат и β-глицерофосфат. Исследуя ингибирование этих реакций конечным продуктом, авторы пришли к заключению, что механизм должен обусловливать определенный порядок высвобождения продуктов: сначала спирта, а затем неорганического фосфата. Данные, полученные этими авторами, указывают также на образование двух комплексов фермент–фосфат.

О выделении и очистке неспецифической кислой фосфатазы из листьев табака сообщил Шоу [101]. Полученный им фермент катализировал гидролиз ряда фосфомоноэфиров, в том числе *п*-нитрофенилфосфата и фенилфосфата, гексозофосфатов и дифосфатов, α- и β-глицерофосфатов, мононуклеозидов моно- и дифосфоглицериновой кислоты, а также пирофосфатов, таких, как АТФ, АДФ, пирофосфат натрия, тиаминпирофосфат и НАДФ. Фермент проявляет оптимальную активность в интервале pH 5,5 – 5,7 и не нуждается в двухвалентных катионах.

Из кислых фосфатаз, содержащихся в животных тканях, известен фермент, выделенный из предстательной железы [78, 146]. Островский и др. [114, 116] очистили этот фермент из предстательной железы человека путем фракционирования в сульфате аммония, хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе и гель-фильтрации. Фермент проявляет

оптимальную активность при pH 4,8, если в качестве субстрата используют *n*-нитрофенилфосфат.

По данным Нигама и др. [119, 147], оптимум pH для кислой фосфатазы человека составлял (в зависимости от используемого буфера) 4,9 – 5,0, если субстратом служил фенилфосфат; 4,9 – 5,5, если субстратом служил нитрофенилфосфат, и 5,5 – 6,0, если субстратом служил β-глицерофосфат. Гидролиз всех трех субстратов заметно подавлялся L-тартратом.

Молекулярный вес этого фермента равен 95000 [114]. На каждую его молекулу приходится по две неактивные сульфгидрильные группы; при взаимодействии с *n*-хлормеркурбензойной кислотой или ионами Ag^+ фермент утрачивал активность лишь частично [117].

Гринберг и Нахмансон [145] обнаружили, что диизопропилфторфосфат ингибирует активность кислых фосфомоноэстераз, но в отличие от ацилэстераз или протеаз ингибирование снимается после удаления ингибитора путем диализа или разведения. Им не удалось в своих экспериментах выделить в качестве промежуточного продукта устойчивый фосфорилированный фермент.

При инкубировании кислой фосфатазы с меченым неорганическим фосфатом на каждый моль фермента связывалось 0,3 моля фосфата, но после кислого гидролиза фермента выделились лишь микроколичества О-фосфорилсерина. Предполагается, что кислые фосфомоноэстеразы образуют в качестве промежуточного продукта фосфорилированный фермент, причем фосфат присоединяется к атому азота гистидина [145].

Данные, полученные Хейнриксоном [105] с помощью метода гельфильтрации, свидетельствуют о том, что в различных тканях млекопитающих содержатся не одна, а несколько форм кислых фосфатаз. Этот автор выделил три кислые фосфатазы из почек быка, три из печени быка и три из поджелудочной железы быка, а кроме того, две-три из селезенки быка, почек и печени свиньи, почек, печени и селезенки крысы. Кислая фосфатаза 3 из печени быка была выделена и очищена. Оказалось, что этот фермент характеризуется низким молекулярным весом (16500), оптимальным pH 5,5, когда субстратом служит *n*-нитрофенилфосфат, и K_M, равной $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ М. Наивысшую активность фермент проявляет по отношению к *n*-нитрофенилфосфату, но и при использовании других субстратов, например флавинмононуклеотида и галактозо-6-фосфата, также наблюдается достаточно высокая активность. Добавление фосфата способствовало стабилизации фермента, а ионы Mg^+ или меркаптоэтанол инактивировали его в отсутствие ЭДТА [105].

Вместе с тем меркаптоэтанол необходим для проявления оптимальной активности фосфатазы, выделенной из селезенки быка, а ионы Mg^{2+} – из дрожжей.

В работе Игараси и др. [107] сообщалось о роли гистидина для ферментативной активности кислой фосфатазы, выделенной из печени крысы. Меченный ^{32}P фосфогистидин был выделен из продуктов щелочного гидролиза этого фермента после его предварительной инкубации с ^{32}P-фосфатом. Большое число кислых фосфатаз обнаружено в экстрактах из печени мыши [109, 110, 148–150] и животных других видов [151, 152]. Имеются сообщения о наличии кислой фосфатазы в ткани мозга [112, 113, 153–155].

Чаймович и Ноум [111] очистили и охарактеризовали низкомолекулярную кислую фосфатазу из мозга быка. Выделенный ими фермент проявлял активность в отношении *n*-нитрофенилфосфата, α-глицерофосфата, *o*-фосфорилэтаноламина и УМФ, однако он не обладал пирофосфатазной активностью, а также глюкозо- или фруктозофосфатазной, АТФазной или АДФазной активностями. При использовании в качестве субстрата *n*-нитрофенилфосфата ($K_M = 7 \cdot 10^{-5}$ М) фермент проявлял оптимальную активность в широком диапазоне pH – от 4,8 до 5,8. Активность выделенного из мозга фермента полностью подавлялась ионами Hg^{2+}, *n*-хлормеркурбензоатом и N-этилмалеимидом, вследствие чего можно предположить, что SH-группы каким-то образом обусловливают эту активность. Неспецифические кислые фосфомоноэстеразы были выделены из эритроцитов [129–132, 156]. Пользуясь методом гель-фильтрации, Георгатсос [128] получил из эритроцитов человека два таких фермента, которые различались по молекулярному весу, оптимуму pH (6,0 и 5,2), а также в отношении активации и ингибирования. В нескольких работах [123–126] сообщалось о том, что в экстрактах плаценты содержится две или большее число фосфатаз. Ди Пьетро и Зенгерле [123] выделили из плаценты человека с помощью гель-фильтрации три различные кислые фосфатазы. Молекулярные веса выделенных ими ферментов составляли 35000, 105000 и более 200000, а оптимумы pH соответственно 5,5, 4,0 и 5,5. Кислые фосфатазы были выделены и охарактеризованы также из костной ткани [133–137], селезенки [120–122] и молока [127].

Фосфосерин – фосфогидролаза (КФ 3.1.3.3)

Фосфосеринфосфатаза относится к специфическим фосфомоноэстеразам и катализирует гидролиз фосфосерина [157]. Этот фермент обнаружен у микроорганизмов, в том числе в клетках *E. coli* [158, 159]

и клетках пекарских дрожжей [160, 161], а также в тканях животных, таких, как мозг [162], печень цыпленка [11, 163, 164] и печень крысы [165].

Пицер [158] выделил фосфосеринфосфатазу из клеток *E. coli*, пользуясь методом хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе. Выделенный им фермент активируется под действием ионов двухвалентных металлов, таких, как Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Mn^{2+}, фтористые же соединения оказывают на него ингибирующее действие. Фосфатаза обладает фосфотрансферазной активностью, перенося фосфорильную группу от молекулы фосфосерина к другой молекуле серина.

Серин подавляет активность этого фермента, характеризующегося строгой специфичностью по отношению к фосфосерину. Фосфосеринфосфатаза не действует на *n*-нитрофенилфосфат, DL фосфотреонин, α- и β-глицерофосфаты и фосфоэтаноламин.

Шрамм [160, 161] выделил высокоспецифичную фосфосеринфосфатазу из сухих пекарских дрожжей. Для функционирования этого фермента необходимы двухвалентные катионы, причем максимальная скорость реакции наблюдается в присутствии ионов Mg^{2+}. Оптимум pH для фермента лежит в пределах 6,5–7,0 при использовании L-фосфосерина в качестве субстрата; K_M равна $4 \cdot 10^{-4}$ М. Ионы фтора, марганца и кальция подавляют активность фермента. Фосфосеринфосфатаза пекарских дрожжей не способна дефосфорилировать 3-фосфоглицериновую кислоту, различные фосфаты сахаров, фосфотреонин и аденозинмоно-, ди- и трифосфаты. Ньюхаус и Бирн [166] очистили фосфатазу, специфичную в отношении фосфосерина, из водных экстрактов ацетонового порошка печени цыпленка. Выделенный этими авторами фермент катализирует реакции трансфосфорилирования между фосфосерином и серином. Оптимум pH для фосфатазной активности фермента лежит в области 5,9–6,6, а для трансфосфорилазной активности – в области 6,9 – 7,3. Для функционирования фермента необходимы двухвалентные катионы, преимущественно Mg^{2+}. Предложен механизм действия фермента, включающий двойное замещение с образованием фосфорилированного фермента.

Бриджерс [162] частично очистил фосфосеринфосфатазу из мозга мыши. Фермент проявляет как фосфатазную (оптимум pH 6,2), так и фосфотрансферазную (оптимум pH 7,5) активности. Каждую из этих активностей можно подавлять по отдельности: мочевина подавляет гидролитическую активность, тогда как сахароза – трансферазную. Это позволяет предполагать механизм действия фермента, отличный от предложенного Ньюхаусом и Бирном [166].

Фосфатидатфосфатаза (L-α-фосфатидат—фосфогидролаза, КФ 3.1.3.4)

Фосфатидатфосфатаза катализирует гидролиз L-α-фосфатидата с образованием диглицерида и ортофосфата. В литературе имеются сообщения о том, что этот фермент содержится в печени цыпленка и различных тканях млекопитающих [167 – 174]. Фосфатаза, выделенная из печени цыпленка, была специфична в отношении фосфатидной кислоты, не гидролизовала лецитин и лишь в незначительной степени действовала на α- и β-глицерофосфат и глюкозо-6-фосфат [168]. Фермент проявлял активность в интервале pH 5,0–8,0, причем максимальная активность наблюдалась при pH 6,0–6,5. При добавлении небольших количеств ионов двухвалентных металлов, в том числе ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} и Ba^{2+}, активность этого фермента подавлялась. Хабшер и Коулмен [169] очистили фосфатазу, специфичную в отношении фосфатидной кислоты, из микросомной фракции почек свиньи. Фермент проявлял оптимальную активность при pH 6,0, если субстратом служила фосфатидная кислота ($K_M = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ М), а ионы фтора подавляли его активность. Результаты исследований с применением ингибиторов позволяют предположить, что активность фермента обусловливают тиогруппы.

5'-нуклеотидаза и 3'-нуклеотидаза (5'-рибонуклеотид—фосфогидролаза, КФ 3.1.3.5, и 3'-рибонуклеотид—фосфогидролаза, КФ 3.1.3.6)

5'- и 3'-нуклеотидазы катализируют гидролиз 5'- и 3'-рибонуклеотидов, в результате чего образуются рибонуклеозид и ортофосфат. Эти ферменты очень специфичны в отношении 5'- и 3'-рибонуклеотидов. Имеющиеся в литературе [175 – 194] данные свидетельствуют о том, что 5'-нуклеотидаза содержится во многих тканях.

К числу самых ранних сообщений, касающихся исследования 5'-нуклеотидаз, следует отнести сообщения Риса [175, 191 – 193], исследовавшего этот фермент в различных тканях млекопитающих. Хеппел и Гилмо [177] очистили 5'-нуклеотидазу из семенной жидкости быка. Выделенный ими фермент действовал на аденозин-5'-фосфат, иносин-5'-фосфат, никотинамидрибозо-5'-фосфат, уридин-5'-фосфат и цитидин-5'-фосфат. Активность по отношению к аденозин-3'-фосфату исчезала в процессе очистки.

Сегал и Бреннер [185] изучили свойства 5'-нуклеотидазы, полученной ими из микросом печени крысы. Этот фермент проявлял

максимальную активность при нейтральном pH и в отличие от фермента семенной жидкости быка [177] не нуждался в добавлении ионов магния. Неорганический фосфат и различные нуклеозиды, в том числе уридин, аденозин, инозин и цитидин, ингибировали активность выделенного Сегалом и Бреннером фермента. Величина K_M, вычисленная при использовании в качестве субстрата аденозин-5'-фосфата, составляла приблизительно $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ М. При изучении специфичности этого фермента оказалось, что наилучшим субстратом следует считать 5'-АМФ, довольно плохим — 5'-дезокси-АМФ, тогда как 2'-АМФ, 3'-АМФ и рибозо-5-фосфат вовсе не являются субстратами. По данным Сонга и Боданского [189], 5'-нуклеотидаза печени крысы локализована в мембранах микросом. В отсутствие ионов металлов оптимальная скорость гидролиза АМФ наблюдалась при pH 7,5, но при добавлении 0,01 М Mg^{2+} появлялся второй оптимум pH, равный 9,3.

Подобная pH-зависимость и наличие двойного оптимума pH были характерны также для 5'-нуклеотидазы, полученной из семенной жидкости быка и печени человека [195]. Как полагают Левин и Боданский [188], отмеченные свойства фермента (двойной оптимум pH и влияние ионов магния) обусловлены наличием в молекуле фермента четырех участков связывания для взаимодействия с субстратом.

Ито и др. [196] выделили и частично очистили 5'-нуклеотидазу из печени цыпленка. Выделенный ими фермент по своим кинетическим свойствам отличается от 5'-нуклеотидаз, выделенных из других источников. Оптимальную активность фермент проявлял при pH 6,5, когда в качестве субстратов использовали 5'-ИМФ, 5'-ГМФ или 5'-АМФ. Для функционирования этого фермента необходимы ионы двухвалентных металлов, причем максимальная активность наблюдается при добавлении ионов Mg^{2+}, меньшая — при добавлении ионов Co^{2+}, Mn^{2+} и Ni^{2+}, а при добавлении ионов Ca^{2+} эффекта нет. 5'-нуклеотидаза из печени цыпленка сильно отличается от других 5'-нуклеотидаз по своей специфичности; так, например, гидролиз 5'-ИМФ, 5'-ГМФ и 5'-КМФ этот фермент осуществляет значительно быстрее, чем гидролиз 5'-АМФ, 5'-УМФ и 5'-ЦМФ. Инозин, гуанозин, *п*-хлормеркурбензоат и NaF ингибируют активность фермента.

Ипата [187] обнаружил в мозге овцы 5'-нуклеотидазу с молекулярным весом около 140000. АТФ, УТФ и ПТФ, являющиеся ингибиторами смешанного типа (конкурентными и неконкурентными), ингибируют активность этой 5'-нуклеотидазы, причем степень ингибирования увеличивается при повышении температуры.

Ингибирующее действие АТФ обратимо и снимается неорганическим фосфатом, который сам по себе не является ингибитором. После обработки *п*-меркурбензоатом фермент утрачивает чувствительность к таким ингибиторам, как АТФ и УТФ; чувствительность же к ингибирующему действию ПТФ у него сохраняется. Голланд и Джексон [176] впервые показали, что 5'-нуклеотидаза содержится в яде различных видов змей, и предложили методы для ее отделения от других содержащихся в яде ферментов.

Сулковскому и др. [181] удалось получить 5'-нуклеотидазу из яда *Bothrops atrox*, очищенную приблизительно в 1000 раз. Этот фермент, имеющий оптимум pH около 9,0, проявляет наибольшую активность в отношении 5'-АМФ, но катализирует также гидролиз 5'-ИМФ, 5'-УМФ, 5'-ЦМФ, 5'-ГМФ и соответствующих дезоксинуклеотидов. Он, однако, не действует на 3'-АМФ, АТФ, рибозофосфат, неорганический пирофосфат или *п*-нитрофенилфосфат. ЭДТА инактивирует фермент, выделенный из яда *Bothrops atrox*.

Бургер и Лоуэнштейн [190] выделили 5'-нуклеотидазу из гладкой мускулатуры тонких кишок свиньи. АДФ и α, β-метиленфосфонатный аналог АДФ сильно ингибируют активность этого фермента. Как и остальные нуклеотидазы, фермент, выделенный этими авторами, проявляет оптимальную активность при трех значениях pH, причем наименьшая величина pH-оптимума наблюдается в отсутствие анионов ингибирующего буфера, а наибольшая — только в присутствии ионов Mg^{2+}. Нью и Хеппел [183] сообщили о выделении активируемых ионами Co^{2+} нуклеотидаз из клеток *E. coli* после их превращения в сферопласты. Этот фермент, довольно специфичный в отношении 5'-рибонуклеотидов и 5'-дезоксирибонуклеотидов, не функционирует в отсутствие ионов двухвалентных металлов. Наилучшими активаторами следует признать ионы Co^{2+} и Ca^{2+}, добавляемые в концентрации 0,01 М. Оптимум pH фермента равен 5,8.

Нью и Чоу [199] показали, что в клетках представителей семейства Enterobacteriaceae содержатся 5 -нуклеотидазы, которые можно выделить, применяя осмотический шок. Некоторые из этих ферментов были очищены и охарактеризованы [185]. Шустер и Каплан [200, 201] впервые описали β'-нуклеотидазу из ряда растительных тканей и очистили этот фермент из проростков ячменя и райграса. Фермент имеет оптимум pH, равный 7,5, и его активность полностью подавляется 5'-нуклеотидами, не являющимися субстратами.

Каннингем [202] обнаружил, что фермент, выделенный из райграса, не дефосфорилирует дезоксирибонуклеозид-3'-фосфаты. Позднее

Уолвик и др. [203] подтвердили это, предположив, что для функционирования 3'-нуклеотидазы райграса необходим свободный *цис*-гидроксил при С-2 углеводного остатка. Баркер и Ланд [204] определили, что фермент специфичен в отношении рибонуклеозид-3'-фосфата и не способен катализировать гидролиз арабинонуклеозид-3'-фосфата.

Глюкозо-6-фосфатаза (D-глюкозо-6-фосфат—фосфогидролаза, КФ 3.1.3.9)

Глюкозо-6-фосфатаза выделена из микросомной фракции печени [205 – 208, 210], тонких кишок [212] и почек [211]. Этот фермент катализирует не только гидролиз глюкозо-6-фосфата, но также и перенос фосфорильной группы от нуклеозидди- или нуклеозидтрифосфата, а также других фосфатных эфиров сахаров к молекуле глюкозы в положение 6 [157, 205 – 212]. Кроме того, он катализирует гидролиз неорганического пирофосфата и различных ди- и трифосфонуклеозидов [206, 207, 210]. Полагают, что в основе механизма действия фермента лежит образование промежуточного соединения – фосфорилированного фермента [213]. Этот вопрос разобран в работе Нордли [205]. Зависимость активности фермента от pH меняется после обработки дезоксихолатом. Необработанный дезоксихолатом фермент проявляет максимальную глюкозо-6-фосфатазную активность при pH 6,0, пирофосфатазную при pH 5,0 и, наконец, фосфотрансферазную при pH 4,5. После обработки дезоксихолатом оптимальные величины pH соответственно равны 6,5, 6,0 и 6,0 [205]. Ортофосфат ингибирует фосфогидролазную и фосфотрансферазную активности глюкозо-6-фосфатазы, выделенной из печени [214 – 216]. По некоторым данным бикарбонат также является ингибитором этого фермента [217]. Ингибирование глюкозо-6-фосфатазы, выделенной из микросом печени крысы, 1,10-фенантролином, азидом натрия, диэтилдитиокарбонатом и 8-оксихинолином позволило предположить, что этот фермент относится к металлоферментам [218].

Глюкозо-1-фосфатаза (D-глюкоза-1-фосфат– фосфогидролаза, КФ 3.1.3.10)

Фолкнер [219] выделил специфическую глюкозо-1-фосфатазу из крови тутового шелкопряда. Выделенный фермент гидролизует только глюкозо-1-фосфат, галактозо-1-фосфат и *п*-нитрофенилфосфат. Фермент максимально активен при pH 4,0 – 4,5, когда субстратом служит глюкозо-1-фосфат. Фторид, фосфат и арсенаты ингибируют

активность этого фермента. В семенах гороха обнаружена фосфатаза, которая катализирует гидролиз как глюкозо-1-фосфата, так и глюкозо-6-фосфата [220–221]. Максимальная активность по отношению к обоим этим субстратам наблюдается при pH 5,4–5,7. Ортофосфат ведет себя как конкурентный ингибитор, подавляя действие фермента на глюкозо-1-фосфат и на глюкозо-6-фосфат.

Гексозодифосфатаза (D-фруктозо-1,6-дифосфат–1-фосфогидролаза, КФ 3.1.3.11)

Гексозодифосфатаза, гидролаза фосфомоноэфира, была выделена из различных источников, в том числе из печени кролика [222–232] и крысы [233], дрожжей *Candida utilis* [234–236], листьев шпината [237], почек свиньи [238], *Euglene gracilis* [239] и *Pseudomonas saccharophilia* [240].

Выделенная Понтремоли и др. [227] фруктозодифосфатаза из печени кролика имеет мол. вес 130000. В отличие от щелочных фосфатаз этот фермент не включает меченый фосфор при инкубировании его с ^{32}P ортофосфатом. Оптимум pH при использовании в качестве субстрата фруктозо-1,6-дифосфата равен 9–9,5. Обработка динитрофторбензолом (ДНФБ) изменяет каталитическую активность фермента [228]. В частности, сдвигается оптимум pH измененного фермента, так что постоянная активность наблюдается при pH 7,5–9,5; если ДНФБ присутствует в низких концентрациях , то активность гексозодифосфатазы увеличивается, тогда как в высоких концентрациях он полностью ингибирует фермент. В результате реакции фруктозодифосфатазы с ДНФБ происходит динитрофенилирование двух сульфгидрильных групп и одной ε-аминогруппы лизина. Присутствие фруктозо-1,6-дифосфата, являющегося субстратом этого фермента, предотвращает его модификацию [229, 230] в то время как седогептулозо-1,7-дифосфат, также являющийся субстратом, не влияет на динитрофенилирование. Обработка фермента, выделенного из печени кролика, ацетилимидазолом приводит к ацетилированию четырех остатков тирозина и к потере активности [231]. Субстрат предотвращает ингибирование фермента, а реакцию ацетилирования можно сделать обратимой, добавив гидроксиламин [231].

Опубликованы сообщения о том, что фруктозо-1,6-дифосфатазу из клеток *Candida utilis* можно иодировать, в результате чего фермент утрачивает активность [234–236]. Такая утрата активности связана с иодированием тирозиновых остатков. Аденозинмонофосфат

ингибирует активность фруктозодифосфатаз. Понтремоли и др. [231] определили, что фруктозодифосфатаза печени кролика связывает четыре эквивалента АМФ при pH 7,5.

По данным Хэнсона и др. [247], аденозин-5'-трифосфат – глюкозотрансферазная активность и фосфоенолпируват – глюкозофосфотрансферазная активность митохондрий обусловлены присутствием микросомной глюкозо-6-фосфатазы. Для функционирования фруктозо-1,6-дифосфатазы, выделенной из печени кролика, необходимы ионы Mg^{2+} и Mn^{2+} [222], а АМФ служит аллостерическим ингибитором этого фермента [241, 243, 246]. Молекула фруктозо-1,6-дифосфатазы имеет четыре участка связывания для субстрата и такое же число участков связывания для аллостерического ингибитора АМФ [231, 248, 249]. При нейтральном значении pH фермент связывает 4 эквивалента Mn^{2+}, а при увеличении pH до 8,5 он дополнительно связывает еще 4 эквивалента этого элемента [250]. В растворе додецилсульфата натрия или после обработки малеиновым ангидридом молекула фермента диссоциирует на 2 субъединицы с молекулярным весом 29000 – 31000 и 35000 – 39000 [251].

Как было показано, связывание субстрата и ингибитора изменяет состояние ионизации нескольких остатков тирозина [230] и активность тиогрупп [252]. Результаты исследования кругового дихроизма фруктозо-1,6-дифосфатазы из печени кролика позволили предположить, что молекула фермента характеризуется жесткой конформацией, на которую существенно не влияют ни характер субстрата или ингибитора, ни величина pH.

Колб и Гродски [254] провели количественное исследование распределения фруктозо-1,6-дифосфатазы с помощью радиоиммунологических методов. Бенковик и др. [255], изучив влияние различных ингибиторов на фруктозо-1,6-дифосфатазу, пришли к выводу, что именно фуранозная конфигурация фруктозо-1,6-дифосфата обусловливает воздействие на него фермента. В литературе имеются сообщения о том, что некоторые фруктозо-1,6-дифосфатазы позвоночных активируются определенными одновалентными катионами, в частности ионами K^+ или NH_4^+ [256].

Дифосфоглицератфосфатаза (2,3-дифосфо-D-глицерат–2-фосфогидролаза, КФ 3.1.3.13)

Сатерленд и др. [257] впервые сообщили о присутствии в экстрактах из мышц кролика некой фосфатазы, атакующей 2,3-дифосфоглицериновую кислоту. Рапопорт и Льюберинг [258] выделили этот фермент

из скелетных мышц крысы и кролика и показали, что он катализирует превращение 2,3-дифосфоглицериновой кислоты в 3-фосфоглицериновую кислоту. Активирующее действие на фермент оказывали 2-фосфоглицерат, ионы Hg^{2+} и Ag^{+}; 3-фосфоглицерат и ионы Cu^{2+} ингибировали активность фермента. Имеется сообщение о выделении дифосфоглицератфосфатазы, активируемой бисульфитом, из эритроцитов человека и свиньи [259]. Джойс и Гризолиа [260, 261] очистили глицерат-2,3-дифосфатазу из пекарских дрожжей и дыхательной мускулатуры цыпленка. Сходная ферментативная активность была обнаружена в гомогенатах сердца, мозга, мышц, печени и почек коровы [260], а также в ацетоновых порошках, полученных из мозга, сердца, мышц, печени и почек кролика. Дрожжевой фермент проявлял максимальную активность в широком интервале pH — от 5 до 7, тогда как мышечный фермент характеризовался узким оптимумом pH около 7,0. Высокоочищенный мышечный препарат был не активен по отношению к АТФ, β-глицерофосфату, 3-фосфоглицериновой кислоте, 2-фосфоглицериновой кислоте и фруктозо-1,6-дифосфату. Дрожжевой фермент проявлял незначительную активность по отношению к 3-фосфоглицериновой кислоте, 2-фосфоглицериновой кислоте и фруктозо-1,6-дифосфату. Де Вердье [262] выделил фосфатазу из эритроцитов человека. Этот фермент был активен в присутствии ЭДТА, а ионы Hg^{2+} инактивировали его; оптимум pH составлял примерно 6,5. Подавление активности фермента наблюдалось при добавлении 3- и 2-фосфоглицератов, неорганический же фосфат и фосфоенолпируват не оказывали такого действия. Харкнес и Рот [263] выделили две различные дифосфоглицератфосфатазы из эритроцитов человека. Одна из этих фосфатаз увеличивала активность в присутствии бисульфита и была, по-видимому, сходна с ферментом, описанным другими авторами [259]. Фермент имел оптимум pH, равный 7,5, и проявлял оптимальную активность при добавлении 20—30 мМ бисульфита. По данным Роуза и Лейбовича [264], хлорид, фосфат, фторид, бромид, арсенат, фторфосфат и сульфит активировали фермент, выделенный из эритроцитов человека. Наиболее мощным активатором оказался гликолат-2-фосфат, который увеличивал активность фермента в 1600 раз.

Гистидинолфосфатаза (L-гистидинолфосфат—фосфогидролаза, КФ 3.1.3.15)

Гистидинолфосфатазу впервые выделил Эймс [265] из клеток *Neurospora crassa*. Выделенный Эймсом фермент катализировал гидролиз L-гистидинолфосфата с образованием L-гистидинола и

неорганического фосфата. Эта реакция считается одной из важнейших в биосинтезе гистидина. Гистидинолфосфатаза не действовала на рибозофосфат или этаноламинфосфат и была относительно нечувствительна к ионам бериллия или ЭДТА, которые ингибируют неспецифические щелочные фосфатазы из *Neurospora*. Фермент проявлял оптимальную активность при pH 9,0, а K_M при том же значении pH составляла $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ M, если в качестве субстрата использовали гистидинолфосфат.

Специфическая гистидинолфосфатаза выделена из клеток *Saccharomyces cerevisiae* [59]. Этот фермент в отличие от некоторых неспецифических щелочных фосфатаз, которые также катализируют указанный выше гидролиз [17, 55], специфичен в отношении гистидинолфосфата и, подобно ферменту, выделенному из *Neurospora*, не чувствителен к ионам бериллия и ЭДТА.

ГИДРОЛАЗЫ ФОСФОДИЭФИРОВ (КФ 3.1.4)

Гидролазы фосфодиэфиров катализируют гидролиз фосфорного диэфира с образованием фосфомоноэфира и спирта. Ферменты этой группы разделяют на подгруппы в зависимости от субстратной специфичности. Наименьшей специфичностью обладают фосфодиэстеразы (фосфогидролаза ортофосфорных диэфиров, КФ 3.1.4.1). Фермент селезенки, оптимум pH которого лежит примерно в нейтральной области, катализирует гидролиз моноалкилэфиров рибо- и дезоксирибонуклеозид-3'-фосфатов [266, 267]. Кроме того, этот фермент гидролизует высокомолекулярные полирибонуклеотиды, нуклеиновые кислоты, определенные олигодезоксирибонуклеотиды и олигорибонуклеотиды, в результате чего образуются нуклеозид-3'-фосфаты [266, 268–274]. Подобно экзонуклеазе, фермент действует постепенно, начиная с 5'-гидроксильного конца молекулы.

Узава [275] впервые обнаружил фосфодиэстеразу в змеином яде. Эта фосфодиэстераза, а также близкородственные ей фосфодиэстеразы почек и других тканей катализируют гидролиз *n*-нитрофенилтимидин-5'-фосфата, олигорибо- и олигодезоксирибонуклеотидов, имеющих свободные 3'-гидроксильные концевые группы, с образованием мононуклеозид-5'-фосфатов [276–278].

Глицерофосфорилхолин-диэстераза (L-3-глицерилфосфорилхолин—глицерофосфогидролаза, КФ 3.1.4.2)

Хайяши и Корнберг [279] обнаружили глицерофосфорилхолиндиэстеразу в экстрактах *Serratia plymuthica*. Этот фермент катализировал гидролиз L-3-глицерилфосфорилхолина, в результате чего

образовывался глицерофосфат и холин; субстратом служит также глицерилфосфорилэтаноламин. Сходные ферменты были выделены из печени крысы и нервной ткани ряда других животных; ЭДТА подавлял активность этих ферментов, а ионы Mn^{2+}, Mg^{2+} и Ca^{2+} восстанавливали ее [280, 281].

Фосфолипаза С (фосфатидилхолин—холинфосфогидролаза, КФ 3.1.4.3; липофосфодиэстераза 1)

Мак-Ферлейн и Найт [282] первыми обнаружили, что гемолитический фактор α-токсина *Clostridium welchii* превращает фосфатидилхолин в фосфорилхолин и диглицериды. Фосфолипаза С гидролизует фосфатиды всех основных типов, в том числе фосфатидилхолины, сфингомиелины и кефалины, содержащиеся в мембранах эритроцитов [283]. Сходные ферменты были выявлены в α-токсине *Clostridium perfringens* [284] и в фильтрах культуры *Clostridium oedematiens* [285]. Ионы Ca^{2+} активировали эти ферменты, а NaF подавлял их действие [284, 286].

Фосфолипаза D (фосфатидилхолин — фосфатидогидролаза, КФ 3.1.4.4; липофосфодиэстераза 2) [14]

Фосфолипаза D катализирует гидролиз фосфатидилхолина с образованием холина и фосфатидной кислоты. Фермент содержится во многих растениях, например в моркови [287, 288], листьях капусты [289—293] и семенах хлопчатника [23]. По данным некоторых авторов [294, 295], фосфолипаза D листьев шпината и капусты содержится только во фракции хлоропластов. Для функционирования фермента, выделенного из листьев капусты, необходимы ионы Ca^{2+}; оптимум pH этого фермента равен 5,4. Гидролиз фосфатидилхолина подавляется протаминсульфатом, холином и этаноламином. Соединения, склонные к образованию катионов, ингибируют гидролиз, тогда как соединения, образующие анионы, такие, как додецилсульфат, фосфатидная кислота, трифосфоинозитид и моноацетилфосфорная кислота, активируют фосфолипазу D [290]. Очищенная фосфолипаза D из листьев капусты катализирует также реакцию трансфосфатидилирования [293].

ФЕРМЕНТЫ, КАТАЛИЗИРУЮЩИЕ ГИДРОЛИЗ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Известен целый ряд ферментов, осуществляющих гидролиз нуклеиновых кислот, отличающихся друг от друга как по механизму действия, так и по специфичности. Некоторые из этих ферментов – экзонуклеазы, – представляющие собой фосфодиэстеразы, описаны выше. Рибонуклеазы, которые катализируют гидролиз рибонуклеиновой кислоты (РНК) и полностью расщепляют ее, пожалуй, следует относить к трансферазам, а не к гидролазам. Дезоксирибонуклеазы и различные бактериальные нуклеазы с разной специфичностью относятся к настоящим гидролазам фосфорных диэфиров. Здесь мы лишь вкратце охарактеризуем некоторые из этих ферментов, не пытаясь дать полного обзора посвященной им обширной литературы. Читателю же рекомендуем обратиться к специальным работам, в которых рассматриваются перечисленные ниже ферменты [296 – 306, 319, 320].

Дезоксирибонуклеаза (дезоксирибонуклеинат – олигонуклеотидогидролаза, КФ 3.1.4.5)

Дезоксирибонуклеаза катализирует гидролиз ДНК и синтетических олигонуклеотидов с образованием смеси моно- и олигонуклеотидов, каждый из которых оканчивается 5'-фосфатом. Этот фермент был выделен из различных тканей, в том числе из поджелудочной железы и селезенки быка и из микроорганизмов [302, 307 – 314]. Молекулярный вес дезоксирибонуклеазы поджелудочной железы равен 31000 [314].

Дезоксирибонуклеаза II (дезоксирибонуклеинат – 3 - нуклеотидогидролаза, КФ 3.1.4.6)

Дезоксирибонуклеаза II, выделенная из селезенки свиньи и присутствующая в других тканях, расщепляет ДНК с образованием мононуклеотидов и олигонуклеотидов, оканчивающихся 3'-фосфатом [302, 304, 305, 315 – 325]. Как было показано, фермент состоит из двух субъединиц [323]; вопрос о его специфичности окончательно еще не решен [324].

Нуклеаза микрококков [рибонуклеинат (дезоксирибонуклеинат) – 3'-нуклеотидогидролаза, КФ 3.1.4.7]

Нуклеазы, выделенные из стафилококков и стрептококков, гидролизуют как ДНК, так и РНК с образованием нуклеозид-3'-фосфатов [305, 326 – 335]. Нуклеаза стафилококков катализирует также

гидролиз ряда производных *n*-нитрофениловых эфиров дезокситимидин-5'-фосфата [331]. Как было показано, фермент представляет собой одну полипептидную цепь, содержащую 149 аминокислотных остатков и не имеющую дисульфидных мостиков [336, 337].

Рибонуклеаза [рибонуклеотид-2-олигонуклеотид — трансфераза (циклизующая), КФ 2.7.7.16]

Рибонуклеазы, действие которых приводит к расщеплению РНК, в большей степени сходны с трансферазами, чем с гидролазами. Эти ферменты переносят 3'-фосфат пиримидиннуклеотидного остатка полинуклеотидов из положения 5' соседнего нуклеотида в положение 2' самого пиримидинового нуклеотида с образованием циклического 2',3'-нуклеотида. В последующей реакции происходит гидролиз циклических фосфатов и образуются 3'-фосфаты. Рибонуклеаза широко распространена: ее выделили из поджелудочной железы и других тканей [303, 304, 339, 340, 347], из различных микроорганизмов [266, 296, 297, 299—303, 333, 341—344, 346] и из змеиного яда [345]. Наиболее интенсивно изучали рибонуклеазу поджелудочной железы [348—371]. В результате многочисленных исследований определена ее первичная [372—376] и пространственная структура [377, 378].

Примерно 10 лет тому назад был получен первый синтетический фермент — рибонуклеаза А; ее синтез осуществили Гутте и Меррифилд [379]. Тогда же группа исследователей, возглавляемая Денкевальтером и Хиршманом [380—384], синтезировала рибонуклеазу S, которая в присутствии S-пептида проявляла рибонуклеазную активность.

ГИДРОЛАЗЫ ТРИФОСФОМОНОЭФИРОВ (КФ 3.1.5)

Дезокси-ГТФ — трифосфогидролаза (КФ 3.1.5.1)

В экстрактах *E. coli* содержится фермент дГТФаза, который катализирует гидролиз дезоксигуанозинтрифосфата до дезоксигуанозина и трифосфата [385]. Он расщепляет также гуанозинтрифосфат, но более медленно; фермент не действует на гуанозиндифосфат или трифосфаты аденозина, уридина, цитидина и тимидина.

ГИДРОЛАЗЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА АНГИДРИДЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ (КФ 3.6.1.)

Эта группа ферментов, катализирующих гидролиз фосфорилсодержащих ангидридов, включает неорганические пирофосфатазы, триметафосфатазы, различные АТФазы, ацилфосфатазы, нуклеозиддифосфатазы,

нуклеотидпирофосфатазы и полифосфатазы [14, 386]. Большинство этих ферментов активируется одновалентными или двухвалентными катионами [14].

Неорганическая пирофосфатаза (пирофосфат — фосфогидролаза, КФ 3.6.1.1)

Неорганическая пирофосфатаза, катализирующая гидролиз неорганического пирофосфата с образованием ортофосфата, широко распространена; ее обнаружили в дрожжах [389—396], у бактерий, в том числе у *E. coli* [397, 398], *B. megaterium* [399], *Streptococcus faecalis* [400], *Ferrobacillus ferroxidans* [401], у насекомых [402, 403], в различных растительных тканях [404—408], у сине-зеленой жгутиковой водоросли *Prymnesium parvum* Carter [409] и в ряде тканей млекопитающих [410—417].

Из клеток *E. coli* была выделена высокоспецифичная конститутивная неорганическая пирофосфатаза [397, 398]. Фермент проявлял оптимальную активность при pH, равном 9,1, и катализировал гидролиз неорганических пирофосфата, триполифосфата и тетраполифосфата с соответственно уменьшающимися скоростями [398]. На фосфомоноэфиры, такие, как глюкозо-6-фосфат, рибо- или дезоксирибополинуклеотиды, рибо- или дезоксирибонуклеозиды, моно-, ди- или трифосфаты, циклические три- и тетраметафосфаты или фторфосфаты, фермент *E. coli* не действовал [398]. Для функционирования фермента были необходимы двухвалентные ионы, в частности Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и Co^{2+}. Пирофосфатаза очень устойчива, особенно в присутствии 0,01 М Mg^{2+}. Полагают, что ее активный центр имеет один или несколько положительных зарядов. Роль магния, по-видимому, состоит в том, что он образует комплекс с субстратом. Было высказано предположение, что двухвалентный катион замыкает стабильное шестичленное кольцо в образуемом комплексе, ограничивая тем самым вращение около связи пирофосфат — фосфоангидрид [398]. Рикеттс [409] описал зависимую от магния неорганическую пирофосфатазу, выделенную им из клеток сине-зеленой жгутиковой водоросли *Prymnesium parvum* Carter. Этот фермент, имеющий оптимум pH 8,9, не действовал на АТФ, АДФ, АМФ, тиаминпирофосфат и β-глицерофосфат [409]. Ионы Ca^{2+} ингибировали фермент, активированный как ионами Mg^{2+} так и ионами Mn^{2+}. Фторид и аллоксан также ингибировали пирофосфатазу этой водоросли, но иодацетат не оказывал подобного действия [409].

Кунитц [395], сочетая фракционирование сульфатом аммония, адсорбцию на фосфате кальция и кристаллизацию с помощью этанола [270].

выделил пирофосфатазу из плазмолизированных дрожжевых клеток. По данным Шахмана [418], молекулярный вес этого фермента составляет 63000. Для функционирования дрожжевой пирофосфатазы необходимы ионы Mg^{2+}, Co^{2+} или Mn^{2+} [270]. В присутствии ионов Mg^{2+} фермент проявляет специфичность в отношении неорганического пирофосфата и не действует на АТФ, АДФ или тиаминпирофосфат [387]. Специфичность фермента изменяется в присутствии ионов Zn^{2+}. Как показали Говард и Лундгрен [401], для проявления максимальной активности неорганической пирофосфатазы *Ferrobacillus ferroxidans* (*Thiobacillus ferroxidans*) необходимы ионы Mg^{2+}; при замене же их на ионы Mn^{2+}, Zn^{2+} или Co^{2+} регистрировалось лишь 10% первоначальной активности. Этот фермент имеет оптимум pH в интервале 7,5 – 8,5 при отношении Mg: пирофосфат = 1, и он чрезвычайно устойчив к нагреванию в присутствии ионов Mg^{2+}.

Триметафосфатаза (триметафосфат – гидролаза, КФ 3.6.1.2)

Во многих работах [419 – 424] сообщалось о гидролизе триметафосфата (циклического) различными клеточными экстрактами. Корнберг [424] выделил из экстракта пекарских дрожжей триметафосфатазу и триполифосфатазу и отделил их друг от друга. Ему удалось показать, что триполифосфат является продуктом ферментативного гидролиза триметафосфата.

АТФазы (КФ 3.6.1.3; 3.6.1.4; 3.6.1.5: 3.6.1.8)

Различные АТФазы катализируют гидролиз АТФ и других нуклеозидтрифосфатов с образованием ди- или мононуклеозидфосфатов и ортофосфата или пирофосфата. Здесь мы лишь вкратце упомянем об этих ферментах. К АТФ – фосфогидролазам (КФ 3.6.1.3) относится миозиновая АТФаза [386, 425, 428], митохондриальная АТФаза [430–432] и АТФаза, связанная с мембранами [429, 434 – 437].

В микросомной фракции различных тканей обнаружены Na^+- и K^+-зависимые АТФазы (КФ 3.6.1.4), для функционирования которых необходимы ионы Mg^{2+} [442 – 444]. Как полагают, эти АТФазы участвуют в активном переносе Na^+ и K^+ через биологические мембраны [437 – 440]. Механизм гидролиза АТФ, по-видимому, включает фосфорилирование фермента, для чего необходимы ионы Na^+ и последующий гидролиз фосфорилированного промежуточного продукта, что зависит уже от присутствия ионов K^+ [438, 440, 441].

Апираза (АТФ – дифосфогидролаза, КФ 3.6.1.5). Впервые апираза [449] была выделена из растений (картофеля); она катализирует гидролиз и АТФ, и АДФ [445 – 451]. Для проявления максимальной активности фермента необходимо присутствие двухвалентных катионов, таких, как Ca^{2+}, Mn^{2+} или Mg^{2+} [441, 445, 450, 451]; представляется вероятным, что в картофеле содержится не один, а несколько апиразных ферментов [446, 450, 451].

АТФ – пирофосфорилаза (КФ 3.6.1.8). При гидролизе АТФ, в котором участвует эта АТФаза, образуются пирофосфат и нуклеозидмонофосфат [452 – 456]. Фермент был выделен из кроличьих эритроцитов и ретикулоцитов [452], яда кобры [453], семенной жидкости быка [454], цитоплазматических мембран клеток печени [455] и зараженных фагом клеток *E. coli* [456]. Эти АТФазы характеризуются оптимумом pH, расположенным в щелочной области, различной субстратной специфичностью и потребностью в ионах Mg^{2+} [452].

Эндополифосфатаза (полифосфат – полифосфогидролаза, КФ 3.6.1.10),

Полифосфатаза, выделенная из клеток *Aspergillus niger,* катализирует гидролиз высокомолекулярного полиметафосфата до тетра- или пентафосфатов [457, 458]. Фермент обладает оптимумом pH, равным 5,7 [457], и активируется ионами Mn^{2+}, Mg^{2+} и Ca^{2+} [459]. Полифосфатаза обнаружена также у *Proteus vulgaris* [459].

Ацилфосфатаза (ацилфосфат – фосфогидролаза, КФ 3.6.1.7)

Ацилфосфатаза, расщепляющая ацилфосфаты до кислоты и ортофосфата, выделена в чистом виде из мозга быка [460, 461]. Фермент катализирует гидролиз ацетилфосфата, карбамоилфосфата [462, 463] и 1,3-дифосфоглицерата [463]. Предполагают, что ацилфосфатаза вовлечена в активный транспорт ионов Na^+ и K^+ через клеточную мембрану [464, 465]. Фермент имеет небольшой молекулярный вес (8732) и необычайно устойчив к нагреванию и другим физическим воздействиям [460].

ФОСФОАМИД – ГИДРОЛАЗА (КФ 3.9.1.1)

Фосфоамидазы (фосфорамидазы) катализируют гидролиз P – N-связей фосфоамидов. Они обнаружены и в тканях млекопитающих [466 – 469], и у бактерий [470]. Фосфоамидаза, выделенная из селезенки

быка, гидролизует P—N-связь фосфоамида, N-(*n*-хлорфенил)фосфоамида, N-(*n*-толил)фосфоамида, креатинфосфата, N-фосфорилглицина и метилового эфира α-N-фосфатил-DL-триптофана [466]. Активность этого фермента, имеющего оптимум pH приблизительно 6,0, увеличивалась в присутствии сульфгидрильных соединений [466].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt G., Laskowski M., Sr.*, in The Enzymes, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 3, 1961.
2. *Florkin M., Stotz E.H.*, Comprehensive Biochemistry, **13**, Elsevier, Amsterdam, 1964.
3. *Stein S.S., Koshland D.E., Jr.*, Arch. Biochem. Biophys., **39**, 229, 1952.
4. *Morton R.K.*, Biochem. J., **70**, 139, 150, 1958.
5. *Nigam V.N., Fishman W.H.*, J., Biol. Vhem., **234**, 2394, 1959.
6. *Meyerhog O., Green N.*, J. Biol. Chem., **183**, 377, 1950.
7. *Tsuboi K.K., Hudson P.B.*, Arch. Biochem. Biophys., **43**, 339, 1953.
8. *Jeffries G.M.*, Biochim. Biophys. Acta, **23**, 155, 1957.
9. *Tunis M., Chargaff E.*, Biochim. Biophys. Acta, **21**, 204, 1956.
10. *Borkenhagen L.F., Kennedy E.P.*, J. Biol. Chem., **234**, 849, 1959.
11. *Neuhaus G.C., Byrne W.L.*, Biochim. Biophys. Acta, **28**, 223, 1958.

11a. *Fishman W.H.*, Ed., Ann. N.Y.Acad. Sci., **166**, Art 2, 365, 1969.

12. *Malamy M., Horecker B.L.*, in Methods in Enzymology, **9**, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 639, 1966.
13. *Stadtman T.C.*, in The Enzymes, **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 55, 1961.
14. *Morton R.K.*, in Comprehensive Biochemistry, XVI, *Florkin M., Stotz E.H.*, Eds., Elsevier, New York, 55, 1965.
15. *Horiuchi T., Horiuchi S., Mizuno D.*, **183**, 1529, 1959.
16. *Torriani A.*, Biochim. Biophys. Acta, **38**, 460, 1960.
17. *Garen A., Levinthal C.*, Biochim. Biophys, Acta, **38**, 470, 1960.
18. *Garen A., Echols H.*, J. Bacteriol., **83**, 297, 1962.
19. *Schwartz J.H., Lipmann F.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **47**, 1966, 1961.
20. *Plocke D.J., Levinthal C., Vallee B.L.*, Biochem., **1**, 373, 1962.
21. *Malamy M.H., Horecker B.L.*, Biochem., **3**, 1893, 1964.
22. *Malamy M.H., Horecker B.L.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **5**, 104, 1961.
23. *Malamy M.H., Horecker B.L.*, Biochem., **3**, 1889, 1964.
24. *Brockman R.W., Heppel L.A.*, Biochem., **7**, 2554, 1968.
25. *Schlesinger M.L., Barrett K.*, J. Biol. Chem., **240**, 4284, 1965.
26. *Rothman F., Byrne R.*, J. Mol. Biol., **6**, 330, 1963.
27. *Reynolds J.A., Schlesinger M.J.*, Biochem., **6**, 3552, 1967.
28. *Reynolds J.A., Schlesinger M.J.*, Biochem., **7**, 2080, 1968.
29. *Reynolds J.A., Schlesinger M.J.*, Biochem., **8**, 588, 1969.
30. *Trubowitz S., Feldman D., Morgenstern S.W., Hunt V.M.*, Biochem., J., **80**, 369, 1961.
31. *Mathies J.C.*, J. Biol. Chem., **233**, 1121, 1958.
32. *Engstrom L.*, Biochim. Biophys. Acta, **52**, 36, 1961.

33. *Plocke D.J., Vallee B.L.*, Biochem., **1**, 1039, 1962.
34. *Simpson R.T., Vallee B.L., Tait G.H.*, Biochem., **12**, 4336, 1968.
35. *Simpson R.T., Valle B.L.*, Biochem., **7**, 4343, 1968.
36. *Heppel L.A., Harkness D.R., Hilmoe R.J.*, J. Biol. Chem., **237**, 841, 1962.
37. *Anderson W.B., Nordlie R.C.*, J. Biol. Chem., **242**, 114, 1967.
38. *Engstrom L., Agren G.*, Acta Chem. Scand., **12**, 357, 1958.
39. *Engstrom L.*, Biochim. Biophys. Acta, **52**, 49, 1961.
40. *Engstrom L.*, Biochim. Biophys. Acta, **56**, 606, 1962.
41. *Engstrom L.*, Biochim. Biophys. Acta, **92**, 71, 79, 1964.
42. *Schwartz J.H.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **49**, 871, 1963.
43. *Milstein C.*, Biochem. J., **92**, 410, 1964.
44. *Pigretti M.M., Milstein C.*, Biochem. J., **94**, 106, 1965.
45. *Aldridge W.N., Barman T.E., Gutfreund H.*, Biochem. J., **92**, 23C, 1964.
46. *Fernley H.N., Walker P.G.*, Nature, **212**, 1435, 1966.
47. *Fife W.K.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **28**, 309, 1967.
48. *Williams A.*, Chem., Commun., **676**, 1966.
49. *Ko S.H.D., Kezdy F.J.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7139, 1967.
50. *Barrett H., Butler R., Wilson J.B.*, Biochem., **8**, 1042, 1969.
51. *Reid T.W., Pavlic M., Sullivan D.J., Wilson I.B.*, Biochem., **8**, 3184, 1969.
52. *Ames B.N.*, J. Biol. Chem., **226**, 583, 1957.
53. *Nicholas D.J.D., Commisiong K.*, J. Gen. Microb., **17**, 699, 1957.
54. *Kuo M.N., Blumenthal H.J.*, Biochim. Biophys. Acta, **52**, 13, 1961.
55. *Kuo M.N., Blumenthal H.J.*, Biochim. Biophys. Acta, **54**, 101, 1961.
56. *Nyce J.F., Kadner R.J., Cracken B.J.*, J. Biol. Chem., **241**, 1468, 1966.
57. *Kadner T.J., Nyc J.F., Bwrown D.M.*, J.Biol. Chem., **243**, 3076, 1968.
58. *Kadner R.J., Nyc J.F.*, J. Biol. Chem., **244**, 5125, 1969.
59. *Gorman J.A., Hu A.S.L.*, J. Biol. Chem., **244**, 1645, 1969.
60. *Attias J., Bonnet J.L., Sauvagnargues J.C.*, Biochim. Biophys. Acta, **212**, 315, 1970.
61. *Wood D.A.W., Tristram H.*, J. Bacteriol., **104**, 1045, 1970.
62. *Robison R.*, Biochem. J., **17**, 286, 1923.
63. *Robison R., Soames J.*, Biochem. J., **18**, 740, 1924.
64. *Levene P.A., Dillon R.Y.*, J. Biol. Chem., **88**, 753, 1830.
65. *Portmann P.*, Z. Physiol. Chem. Hoppe-Seylers, **309**, 87, 1957.
66. *Saini P.K., Done J.*, Fed. Eur. Biochem. Soc. Lett., **7**. 86, 1970.
67. *Oide M.*, Comp. Biochem. Physiol., **36**, 241, 1970.
68. *Rosenblum D., Hemmelhack S.R., Peterson E.A., Evons W.H., Mage M.G.*, Arch. Biochem. Biophys., **141**, 303, 1970.
69. *Kasper D., Leung K.K.Y.*, Environ. Sci. Technol., **11**, 429, 1970.
70. *Beratis N.G., Seegers W., Hirschhorn K.*, Biochem. Genet., **4**, 689, 1970.
71. *Moss D.W., King E.J.*, Biochem. J., **84**, 192, 1962.
72. *Neale F.C., Clubb J.S., Hotchkiss D., Posen S.*, J. Clin. Pathol., **18**, 359, 1965.
73. *Ghosh N.K., Fishman W.H.*, Can. J. Biochem., **47**, 147, 1969.
74. *Boyer S.H.*, Science, **134**, 1004, 1961.
75. *Richards G.M., du Vair G., Laskowski M., Sr.*, Biochem., **4**, 501, 1965.
76. *Georgatsos J.G., Laskowski M., Sr.*, Biochem., **1**, 288, 1962.
77. *Sulkowski E., Bjork W., Laskowski M., Sr.*, J. Biol. Chem., **238**, 2477, 1963.

78. *Schmidt G.*, in The Ensymes, V, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 37. 1961.
79. *Tsuboi K.K., Weiner G., Hudson P.B.*, J. Biol. Chem., **224**, 621, 1957.
80. *Schmidt G., Bartsch G., Laumont M.C., Herman T., Liss M.*, Biochem., **2**, 126, 1963.
81. *Rautanen N., Kaerkkaeinen V.*, Acta Chem. Scand., **5**, 1216, 1951.
82. *Schmidt G., Seraidarian K., Greenbaum L.M., Hickey M.D., Thannhauser S.J.*, Biochim. Biophys. Acta, **20**, 135, 1956.
83. *Von Hofsten B., Porath J.*, Biochim. Biophys. Acta, **64**, 1, 1962.
84. *Von Hofsten B.*, Biochim. Biophys. Acta, **48**, 171, 1961.
85. *Von Hofsten B.*, Acta Chem. Scand., **15**, 1791, 1961.
86. *Roger D., Reithel F.J.*, Arch. Biochem. Biophys., **89**, 97, 1960.
87. *Tani Y., Tochikura T., Yamada H., Ogata K.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **28**, 769. 1967.
88. *Blumenthal H.J., Hemerline A., Roseman A.*, Bact. Proc., 109, 1956.
89. *Kilsheimer G.S., Axelrod B.*, Nature, **182**, 1733, 1958.
90. *Nyce J.F.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **27**, 183, 1967.
91. *Helferick B., Bruck G.V.*, Z. Physiol. Chem., **295**, 114, 1953.
92. *Andreu M., Alvarez E.F., Lora-Tamayo M.*, An. Real Soc. Espan. Fis. Quim (Madrid), Ser. B56, **1060**, 67.
93. *Jorgensen O.*, Acta Chem. Scand., **13**, 900, 1959.
94. *Alvarez E.F.*, Biochim. Biophys. Acta, **59**, 663, 1962.
95. *Lora-Tamayo M., Alvarez E.F., Andreu M., Bull. Soc.* Shem. Biol., **44**, 501, 1962.
96. *Hsu R.Y., Cleland W.W., Anderson L.*, Biochem., **5**, 799, 1966.
97. *Roberts D.W.A.*, Can. J. Biochem., **45**, 401, 1967.
98. *Roberts D.W.A.*, Can. J. Biochem. Physiol., **41**, 113, 1275, 1727, 1963.
99. *Roberts D.W.A.*, Enzymol., **39**, 151, 1970.
100. *Joyce B.K., Grisolia R.*, J. Biol. Chem., **235**, 2278, 1960.
101. *Shaw J.G.*, Arch. Biochem. Biophys., **117**, 1, 1966.
102. *Newmark M.Z., Wenger B.S.*, Arch. Biochem. Biophys., **89**, 110, 1960.
103. *Mayer F.C., Campbell R.E., Smith A.K., McKinney L.L.*, Arch. Biochem. Biophys., **94**, 301, 1961.
104. *Giri K.V.*, Z. Physiol. Chem., **245**, 185, 1937.
105. *Heinrikson R.L.*, J. Biol. Chem., **244**, 299, 1969.
106. *Shibko S., Tappel A.L.*, Biochem. Biophys. Acta, **73**, 76, 1963.
107. *Igarashi M., Takahashi H., Tsuyama N.*, Biochim. Biophys. Acta, **220**, 85, 1970.
108. *Igarashi M., Hollander V.P.*, J. Biol. Chem., **243**, 6084, 1968.
109. *Neil M.W., Horner M.W.*, Biochem. J., **92**, 217, 1964.
110. *Neil M.W., Horner M.W.*, Biochem. J., **93**, 220, 1964.
111. *Chaimovich H., Nome F.*, Arch. Biochem. Biophys., **139**, 9, 1970.
112. *Koenig H., Gaines D., McDonald T., Gray R., Scott J.*, J. Neurochem., **11**, 729, 1964.
113. *Sellinger C.Z., Rucker D.L., De Vester F.B.*, J. Neurochem., **11**, 271, 1964.
114. *Ostrowski W., Rybarska J.*, Biochim. Biophys. Acta, **105**, 196, 1965.
115. *Boman H.G.*, Ark. Kemi, **12**, 453, 1958.
116. *Ostrowski W., Tsugita A.*, Arch. Biochem. Biophys., **94**, 68, 1961.

117. *Domonski J., Konieczay L., Ostrowski W.*, Biochim. Biophys. Acta, **92**, 405, 1964.
118. *Kilsheimer G.S., Axelrod B.*, J. Biol. Chem., **227**, 879, 1957.
119. *Davidson H.M., Fishman W.H.*, J. Biol. Cjem., **234**, 526, 1959.
120. *Clomset J.A., Poroth J.*, Biochim. Biophys. Acta, **39**, 1, 1960.
121. *Glomset J.A.*, Biochim. Biophys. Acta, **32**, 349, 1959.
122. *Revel H.R.*, Methods Enzymol., **6**, 211, 1963.
123. *DiPietro D.L., Zengerle F.S.*, J. Biol. Chem., **242**, 3391, 1967.
124. *Ahmed Z., King E.J.*, Biochim. Biophys. Acta, **34**, 313, 1959.
125. *Ma L., Chen M.C.C.*, Clin. Chem. Acta, **12**, 153, 1965.
126. *DiPietro D.L., Zengerle F.S.*, Fed. Proc., **26**, 853, 1967.
127. *Bingham E.W., Zittle C.A.*, Arch. Biochem. Biophys., **101**, 471, 1963.
128. *Georgatsos J.G.*, Arch. Biochem. Biophys., **110**, 354, 1965.
129. *Abul-Dadl M.A.M., King E.J.*, Biochem. J., **45**, 51, 1949.
130. *Tsuboi K.K., Hudson P.B.*, Arch. Biochem. Biophys., **55**, 206, 1955.
131. *Iio M., Hashimoto T., Yoshikawa H.*, J. Biochem. (Tokyo), **55**, 321, 1964.
132. *Tsuboi K.K., Hudson P.B.*, Arch. Biochem. Biophys., **53**, 341, 1954.
133. *Wergedal J.E.*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **134**, 244, 1970.
134. *Wergedal J.E., Boylink D.*, J. Histochem. Cytochem., **17**, 799, 1964.
135. *Vaes G.*, Biochem. J., **97**, 393, 1965.
136. *Vaes G., Jacques P.*, Biochem. J., **97**, 380, 1965.
137. *Vergedal J.E.*, Calc. Tiss. Res., **3**, 55, 1969.
138. *Tonino G.J.M., Steyn-Parve E.P.*, Biochim. Biophys. Acta, **67**, 453, 1963.
139. *Schaffner A., Krumey F.*, Z. Physiol. Chem., **255**, 145, 1938.
140. *Suonalainen H., Linko M., Oura E.*, Biochim. Biophys. Acta, **37**, 482, 1960.
141. *McLellan W.L., Lompen J.O.*, Biochim. Biophys. Acta, **67**, 324, 1963.
142. *Baer P., Steyn-Parve E.P.*, Biochim. Biophys. Acta, **128**, 400, 1966.
143. *Baer P., Steyn-Parve E.P.*, Biochim. Biophys. Acta, **171**, 360, 1969.
144. *Baer P., Steyn-Parve E.P.*, Biochim. Biophys. Acta, **206**, 281, 1970.
145. *Greenberg H., Nachmansohn D.*, J. Biol. Chem., **240**, 1639, 1965.
146. *Kutscher W., Wolberg H.*, Z. Physiol. Chem., **236**, 237, 1935.
147. *Nigam V.N., Davidson H.M., Fishman W.H.*, J. Biol. Chem., **234**, 1550, 1959.
148. *Neil M.W.*, Biochem. J., **81**, 418, 1961.
149. *Goldberg L., Martin L.E., Leigh J.*, Biochem. J., **85**, 56, 1962.
150. *Neil M.W., Horner M.W.*, Biochem. J., **84**, 32, 1962.
151. *Shibko S., Toppel A.L.*, Biochem. Biophys. Acta, **73**, 76, 1963.
152. *Moore B.W., Angeletti P.U.*, Ann. N.Y.Acad. Sci., **94**, 659, 1961.
153. *Choy A.E., Croviato H.*, J. Histochem. Cytochem., **16**, 582, 1968.
154. *Hunter G.D., Millson G.C.*, J. Neurochem., **13**, 375, 1966.
155. *Rosenszajn L., Epstein B.*, J. Lab. Clin. Med., **72**, 786, 1968.
156. *Roche J.*, Biochem. J., **25**, 1724, 1931.
157. *Byrne W.L.*, in The Enzymes, **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 73, 1961.
158. *Pizer L.I.*, J. Biol. Chem., **238**, 3934, 1963.
159. *Smith R.A., Shuster C.W., Zimmerman S., Gunsalus I.C.*, Bacteriological Proceedings, Society of American Bacteriologists, Baltimore, Maryland, 107, 1956.
160. *Schramm M.*, J. Biol. Chem., **233**, 1169, 1958.

161. *Schramm M.*, in Methods in Enzymology, **6**, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 215, 1963.
162. *Bridgers W.F.*, J. Biol. Chem., **242**, 2080, 1967.
163. *Neuhaus F.C., Byrne W.L.*, J. Biol. Chem., **233**, 109, 1958.
164. *Neuhaus F.C., Byrne W.L.*, Fed. Proc., **17**, 282, 1958.
165. *Borkenhagen L.F., Kennedy E.P.*, Biochim. Biophys. Acta, **28**, 222, 1958.
166. *Neuhaus F.C., Byrne W.L.*, J. Biol. Chem., **234**, 113, 1959.
167. *Weiss S.B., Smith S.W., Kennedy E.P.*, Nature, **178**, 594, 1956.
168. *Smith S.W., Weiss S.B., Kennedy E.P.*, J. Biol. Chem., **228**, 915, 1957.
169. *Hubscher G., Coleman R.*, Biochim. Biophys. Acta, **56**, 479, 1962.
170. *Coleman R., Hubscher G.*, Biochem. J., **80**, 11P, 1961.
171. *Hokin M.R., Hokin L.E.*, J. Biol. Chem., **234**, 1381, 1959.
172. *Rossiter R.J., Strickland K.P.*, Ann. N.Y. Acad. Sci., **72**, 70, 1959.
173. *Hokin L.E., Hokin M.R.*, Nature, **189**, 836, 1961.
174. *Hokin L.E., Hokin M.R.*, J. Gen. Physiol., **44**, 61, 1960.
175. *Resi J.L.*, Bull. Soc. Chim. Biol., **16**, 385, 1934.
176. *Gulland J.M., Jackson E.M.*, Biochem. J., **32**, 597, 1938.
177. *Heppel L.A., Hilmoe R.J.*, J. Biol. Chem., **188**, 665, 1951.
178. *Wang T.P.*, J. Bacteriol., **68**, 128, 1954.
179. *Hermon E.C., Jr., Wright B.E.*, J. Biol. Chem., **234**, 122, 1959.
180. *Brown E.B., Jr. Stadtman E.R.*, J. Biol. Chem., **235**, 2928, 1960.
181. *Sulkowski E., Bjock W., Laskowski M.J., Sr.*, J. Biol. Chem., **238**, 2477, 1963.
182. *Neu H.E., Heppel L.A.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **17**, 215, 1964.
183. *Neu H.C., Heppel L.A.*, J. Biol. Chem., **240**, 3685, 1965.
184. *Stoh R.A., Mitsui A., Tsuahima K.*, Biochim. Biophys. Acta, **146**, 151, 1967.
185. *Segal H.L., Brenner B.M.*, J. Biol. Chem., **235**, 471, 1960.
186. *Neu H.C.*, Biochem., **7**, 3766, 1968.
187. *Ipata P.L.*, Biochem., **7**, 507, 1968.
188. *Levin S.J., Bodansky O.*, J. Biol. Chem., **241**, 51, 1966.
189. *Song C.S., Bodansky O.*, J. Biol. Chem., **242**, 694, 1967.
190. *Burger R.M., Lowenstein J.M.*, J. Biol. Chem., **245**, 6274, 1970.
191. *Reis J.*, Enzymol., **2**, 183, 1937.
192. *Resi J.*, Enzymol., **5**, 251, 1938.
193. *Reis J.*, Bull. Soc. Chem. Biol., **22**, 36, 1940.
194. *Bodansky O., Schwartz M.K.*, J. Biol. Chem., **238**, 3420, 1963.
195. *Song C.S., Bodansky O.*, Biochem. J., **101**, 5C, 1966.
196. *Itoh R., Mitsui A., Tsushima K.*, Biochim. Biophys. Acta, **146**, 151, 1967.
197. *Koerner J.E., Sinsheimer R.L.*, J. Biol. Chem., **228**, 1049, 1957.
198. *Bjork W., Boman H.G.*, Biochim. Biophys. Acta, **34**, 503, 1959.
199. *Neu H.C., Chou J.*, J. Bacterial., **94**, 1934, 1967.
200. *Shister L., Kaplan N.O.*, J. Biol. Chem., **201**, 535, 1953.
201. *Shuster L., Kaplan N.O.*, in Methods in Enzymology, **2**, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 551, 1955.
202. *Cunningham L.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2546, 1958.
203. *Walwick E.R., Roberts W.K., Dekker C.A.*, Proc. Chem. Soc., **84**, 1959.
204. *Barker G.R., Lund G.*, Biochim. Biophys. Acta, **55**, 987, 1962.
205. *Nordlie R.C.*, in *Fishman W.H.*, Ed., Ann. N.Y. Acad. Sci., **166**, 365, 1969.

206. *Nordlie R.C., Arion W.J.*, J. Biol. Chem., **239**, 1680, 1964.
207. *Stetter M.R.*, J. Biol. Chem., **239**, 3576, 1964.
208. *Nordlie R.C., Arion W.J.*, J. Biol. Chem., **240**, 2155, 1965.
209. *Arion W.J., Nordlie R.C.*, J. Biol. Chem., **239**, 2752, 1964.
210. *Rafter G.W.*, J. Biol. Chem., **235**, 2475, 1960.
211. *Nordlie R.C., Soodsma J.F.*, J. Biol. Chem., **241**, 1719, 1966.
212. *Lygre D.G., Nordlie R.C.*, Biochem., **7**, 3219, 1968.
213. *Parvin R., Smith R.A.*, Biochem., **8**, 1749, 1969.
214. *Vianna A.L., Nordlie R.C.*, J. Biol. Chem., **244**, 4027, 1969.
215. *Beaufay H., Hers H.G., Berthet J., DeDune C*, Bull. Soc. Chim. Biol., **36**, 1539, 1954.
216. *Hass L.F., Byrne W.L.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 947, 1960.
217. *Dyson J.E.D., Anderson W.B., Nordlie R.C.*, J. Biol. Chem., **244**, 560, 1969.
218. *Nordlie R.C., Johns P.T.*, Biochem., **7**, 1473, 1968.
219. *Faulkner P.*, Biochem. J., **60**, 590, 1955.
220. *Turner D.H., Turner J.F.*, Biochem. J., **74**, 486, 1960.
221. *Turner D.H., Turner J.F.*, Aust. J. Biol. Sei., **10**, 302, 1957.
222. *Gomari G.*, J. Biol. Chem., **148**, 139, 1943.
223. *Pogell B.M., McGilvery R.W.*, J. Biol. Chem., **197**, 293, 1952.
224. *Pogell B.M., McGilvery R.M.*, J. Biol. Chem., **208**, 149, 1954.
225. *Mokrasch L.C., McGilvery R.W.*, J. Biol. Chem., **221**, 909, 1956.
226. *Pogell B.M.*, in Fructose 1,6-Diphosphatase and Its Role in Gluconeogenesis, *McGilvery R.W., Pogell B.M.*, Eds., American Institute of Biological Services, Washington, D.C., 20, 1961.
227. *Pontremoli S., Traniella S., Luppis B., Wood W.A.*, J. Biol. Chem., **240**, 3459, 1965.
228. *Pontremoli S., Luppis B., Wood W.A., Traniello S., Horecker B.L.*, J. Biol. Chem., **240**, 3464, 1965.
229. *Pontremoli S., Luppis B., Travillo S., Wood W.G., Horecker B.L.*, J. Biol. Chem., **240**, 3469, 1965.
230. *Pontremoli S., Grazi E., Accorsi A.*, J. Biol. Chem., **244**, 6177, 1969.
231. *Pontremoli S., Grazi E., Accorsi A.*, Biochem., **7**, 1655, 1968.
232. *Pogell B.M.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **7**, 225, 1962.
233. *Bonsignore A., Mangiarotti G., Mangiorotti M.A., DeFlora A., Pontremoli S.*, J. Biol. Chem., **238**, 315, 1963.
234. *Rosen O.M., Rosen S.M.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **55**, 1156, 1966.
235. *Rosen S.M., Rosen O.M.*, Biochem., **7**, 2094, 1967.
236. *Rosen O.M., Rosen S.M., Horecker B.L.*, Arch. Biochem. Biophys., **112**, 411, 1965.
237. *Racker E., Schraeder E.A.R.*, Arch. Biochem. Biophys., **74**, 326, 1958.
238. *Mendicino J., Vasarhely F.*, J. Biol. Chem., **238**, 3528, 1963.
239. *App A.A., Jagendorf A.T.*, Biochim. Biophys. Acta, **85**, 427, 1964.
240. *Fossitt D.D., Bernstein I.A.*, J. Bacteriol., **86**, 598, 1963.
241. *Takata K., Pogell B.M.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **12**, 229 1963.
242. *Newsholme E.A.*, Biochem. J., **89**, 388, 1963.
243. *Goncedo C.M., Salas C., Giner A., Sols A.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **20**, 15, 1965.
244. *Krebs N.A., Woodford M.*, Biochem. J., **94**, 436, 1965.

245. *Fraenkel D.G., Pontremoli S., Horecker B.L.*, Arch. Biochem. Biophys., **114**, 4, 1966.
246. *Opie L.H., Newsholme E.A.*, Biochem. J., **104**, 353, 1967.
247. *Hanson T.L., Lueck J.D., Horne R.N., Nordlie R.C.*, J. Biol. Chem., **245**, 6078, 1970.
248. *Pontremoli S., Grazi C., Accorsi A.*, Biochem., **7**, 3628, 1968.
249. *Pontremoli S., Grazi E., Accorsi A.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **33**, 335, 1968.
250. *Pontremoli S., Grazi E., Accorsi A.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **37**, 597, 1969.
251. *Sia C.L., Traniella S., Pontremoli S., Horecker B.L.*, Arch. Biochem. Biophys., **132**, 325, 1969.
252. *Rao G.J.S., Rosen S.M., Rosen O.M.*, Biochem., **8**, 4904, 1969.
253. *Tamburro A.M., Scatturin A., Grazi E., Pontremoli S.*, J. Biol. Chem., **245**, 6624, 1970.
254. *Kolb H.J., Grodsky G.M.*, Biochem., **9**, 4900, 1970.
255. *Benkovic S.J., DeMaine M.M., Kleinschuster J.J.*, Arch. Biochem. Biophys., **139**, 248, 1970.
256. *Hubert E., Villanueva J., Gonzales A.M., Marcus F.*, Arch. Biochem. Biophys., **138**, 590, 1970.
257. *Sutherland E.W., Pasternak T., Cori C.F.*, J. Biol. Chem., **181**, 683, 1949.
258. *Rapoport S., Luebering J.*, J. Biol. Chem., **189**, 683, 1951.
259. *Manyai S., Varady Z.*, Biochim. Biophys. Acta, **20**, 594, 1956.
260. *Joyce B.K., Grisolia S.*, J. Biol. Chem., **233**, 350, 1958.
261. *Grisolia S.*, in Methods in Enzymology, **5**, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 243, 1962.
262. *DeVerdier C.H.*, Biochem. J., **92**, 38P, 1964.
263. *Harkness D.R., Roth S.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **34**, 849, 1969.
264. *Rose Z.B., Liebowitz J.*, J. Biol. Chem., **245**, 3232, 1970.
265. *Ames B.N.*, J. Biol. Chem., **226**, 583, 1957.
266. *Khorana H.G.*, in The Enzymes, **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds.. Academic Press, New York, 79, 1961.
267. *Razzell W.E.*, in Methods in Enzymology, **6**, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 236, 1963.
268. *Heppel L.A., Ortiz P.J., Ochoa S.*, J. Biol. Chem., **229**, 679, 1957.
269. *Brown D.M., Hippel L.A., Hilmoe R.J.*, J. Chem. Soc., 40, 1959.
270. *Heppel L.A., Hilmoe R.J.*, in Methods in Enzymology, II, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 565, 1955.
271. *Heppel L.A., Rabinowitz J.C.*, in Annual Review of Biochemistry, **27**, *Luck J.M.*, Ed., Annual Reviews, Palo Alto, California, 613, 1958.
272. *Heppel L.A., Whitfield P.R., Markham R.*, Nature, **171**, 1152, 1953.
273. *Koerner J.F., Sinsheimer S.*, J. Biol. Chem., **228**, 1049, 1957.
274. *Turner A.F., Khorana H.G.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4651, 1959.
275. *Uzawa T.*, J. Biochem. (Tokyo), **15**, 19, 1932.
276. *Razzell W.E.*, J. Biol. Chem., **236**, 3028, 3031, 1961.
277. *Razzell W.E., Khorana H.G.*, J. Biol. Chem., **234**, 2105, 1959.
278. *Razzell W.E., Khorana H.G.*, J. Biol. Chem., **236**, 1144, 1961.
279. *Hayaishi O., Kornberg A.*, J. Biol. Chem., **206**, 647, 1954.

280. *Webster G.R., Marples E.A., Thompson R.H.S.*, Biochem. J., **65**, 374, 1957.
281. *Dawson R.M.C.*, Biochem. J., **62**, 689, 1956.
282. *Macfarlane M.G., Knight B. C.J.G.*, Biochem. J., **35**, 884, 1941.
283. *DeGier J., DeHaas G.H., VanDeenen L.L.M.*, Biochem. J., **81**, 33P, 1961.
284. *Ikezawa H., Murata R.*, J. Biochem. (Japan), **55**, 217, 1964.
285. *Macfarlane M.G.*, Biochem. J., **42**, 590, 1948.
286. *Macfarlane M.G.*, Biochem. J., **42**, 587, 1948.
287. *Hanahan D.J., Chaikoff I.L.*, J. Biol. Chem., **168**, 233, 1947.
288. *Hanahan D.J., Chaikoff I.L.*, J. Biol. Chem., **169**, 699, 1947.
289. *Hanahan D.J., Chaikoff I.L.*, J. Biol. Chem., **172**, 191, 1948.
290. *Dawson R.M.C., Hemington N.*, Biochem. J., **102**, 76, 1967.
291. *Einset E., Clark W.L.*, J. Biol. Chem., **231**, 703, 1958.
292. *Tookey H.L., Balls A.K.*, J. Biol. Chem., **218**, 213, 1956.
293. *Yang S.F., Freer S., Benson A.G.*, J. Biol. Chem., **242**, 477, 1967.
294. *Kates M.*, Nature, **172**, 814, 1953.
295. *Kates M.*, Can. J. Biochem. Physiol., **32**, 571, 1954.
296. *Egami F., Nakamura K.*, Microbial Ribonucleases, Springer-Verlag, New York, 1969.
297. *Egami F., Takahashi K., Uchida T.*, in Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology, **3**, *Davidson J.N., Cohn W.E.*, Eds., Academic Press, New York, 59, 1964.
298. *Lehman I.R.*, in Progress in Nucleic Acid Research, **2**, *Davidson J.N., Cohn W.E.*, Eds., Academic Press, New York, 83, 1963.
299. *Witzel H.*, in Progress in Nucleic Acid Research, **2**, *Davidson J.N., Cohn W.E.*, Eds., Academic Press, New York, 221, 1963.
300. *Elson D., Kivity-Vogel T.*, in Regulation of Nucleic Acid and Protein Biosynthesis, *Koningsberger V.V., Bosch L.*, Eds., Elsevier, Amsterdam, 196, 1967.
301. *Barnard E.A.*, in Annual Reviews of Biochemistry, **38**, *Snell E.E.*, Ed., Annual Reviews, Palo Alto, California, 677, 1969.
302. *Lehman I.R.*, in Annual Reviews of Biochemistry, **36**, *Snell E.E.*, Ed., Annual Reviews, Palo Alto, California, 645,, 1967.
303. *Anfinsen C.B., White F.H., Jr.* in The Enzymes, 2nd. ed., **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 95, 1961.
304. *McDonald M.R.*, in Methods in Enzymology, II, *Colowick S.P., Kaplan N.O.*, Eds., Academic Press, New York, 437, 1955.
305. *Laskowski M., Sr.*, in The Enzymes, 2nd. ed., **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 123, 1961.
306. *Scheraga H.A., Rupley J.A.*, in Advances in Enzymology, **24**, *Nord F.F.*, Ed., Interscience, New York, 161, 1962.
307. *Gehrmann G., Okada S.*, Biochim. Biophys. Acta, **23**, 621, 1957.
308. *Polson A.*, Biochim. Biophys. Acta, **22**, 61, 1956.
309. *Weissbach A., Korn D.*, J. Biol. Chem., **238**, 3383, 1963.
310. *Lee C.Y., Zbarsky S.H.*, Can. J. Biochem., **45**, 39, 1967.
311. *Price P.A., Liu T.Y., Stein W.H., Moore S.*, J. Biol. Chem.. **244**, 917, 1969.
312. *Price P.A., Moore S., Stein W.H.*, J. Biol. Chem., **244**, 924, 929, 933, 1969.
313. *Ralph R.K., Smith R.A., Khorana H.G.*, Biochem., **1**, 131, 1962.
314. *Lindberg U.*, Biochem., **6**, 335, 343, 1967.

315. *Koerner J.F., Sinsheimer R.L.*, J. Biol. Chem., **228**, 1039, 1047, 1957.
316. *Bernardi G., Griffe M.*, Biochem., **3**, 1419, 1964.
317. *Bernardi G., Appella E., Zito R.*, Biochem., **4**, 1725, 1965.
318. *Cardonnier C., Bernardi G.*, Can. J. Biochem., **46**, 989, 1968.
319. *Bernardi G.*, Adv. Enzymol., **31**, 1, 1968.
320. *Laskaswki M.*, Adv. Enzymol., **30**, 165, 1967.
321. *Bernardi G., Sadron C.*, Nature, **191**, 809, 1961.
322. *Bernardi G., Sadron C.*, Biochem., **3**, 1411, 1964.
323. *Bernardi G.*, J. Mol. Biol., **13**, 603, 1965.
324. *Carrara M., Bernardi G.*, Biochem., **7**, 1121, 1968.
325. *Lindahl T., Gally J.A., Edelman G.M.*, J. Biol. Chem., **244**, 5014, 1969.
326. *Anfinsen C.B., Rumley M.T., Tanuichi H.*, Acta Chem. Scand., **17**, S270, 1963.
327. *De Meuron-Landholdt M., Carille M.P. de*, Biochim. Biophys. Acta, **91**, 433, 1964.
328. *Tanuichi H., Anfinsen C.B., Lodja A.*, J. Biol. Chem., **242**, 4752, 1967.
329. *Cuatrecascus P., Fuchs S., Anfinsen C.B.*, J. Biol. Chem., **242**, 3063, 4759, 1967.
330. *Anfinsen C.B., Corley L.G.*, J. Biol. Chem., **244**, 5149, 1969.
331. *Cutarecasas P., Wilchek M., Anfinsen C.B.*, Biochem., **8**, 2277, 1969.
332. *Omenn G.S., Ontjes D.A., Anfinsen C.B.*, Biochem., **9**, 304, 313, 1970.
333. *Yasmineh W.G., Gray E.D., Wannamaker L.W.*, Biochem., **7**, 91, 1968.
334. *Gray E.D., Yasmineh W.G.*, Biochem., **7**, 98, 105, 1968.
335. *Nestle M., Roberts W.K.*, J. Biol. Chem., **244**, 5213, 5219, 1969.
336. *Taniuchi H., Anfinsen C.B.*, J. Biol. Chem., **243**, 4778, 1968.
337. *Cuatrecasas P., Taniuchi H., Anfinsen C.B.*, Brookhaven Symp. Biol., **21**, 172, 1968.
338. *Lees C.W., Hortley R.W., Jr.*, Biochem., **5**, 3951, 1966.
339. *Hummel J.P., Kalnitsky G.*, Ann. Rev. Biochem., **33**, 25, 1964.
340. *Smyth D.G., Stein W.H., Moore S.*, J. Biol. Chem., **238**, 227, 1963.
341. *Rushizky G.W., Greco A.E., Hartley R.W., Jr., Sober H.A.*, Biochem., **2**, 787, 1963.
342. *Hartley R.W., Rushizky G.W., Greco A.E., Sober H.A.*, Biochem., **2**, 794, 1963.
343. *Glitz D.G., Dekker C.A.*, Biochem., **3**, 1391, 1399, 1964.
344. *Rushizky G.W., Mazejko J.H., Rogerson D.L., Jr., Sober H.A.*, Biochem., **9**, 4966, 1970.
345. *McLennon B.D., Lane B.G.*, Can. J. Biochem., **46**, 93, 1968.
346. *Anderson J.H., Carter C.E.*, Biochem., **4**, 1102, 1965.
347. *Delaney R.*, Biochem., **2**, 438, 1963.
348. *Fujioku H., Scheraga H.A.*, Biochem., **4**, 2197, 2206, 1965.
349. *Simpson R.T., Vallee B.L.*, Biochem., **5**, 2531, 1966.
350. *Ginsburg A., Carroll W.R.*, Biochem., **4**, 2159, 1965.
351. *Bello J., Nowoswiot E.F.*, Biochem., **8**, 628, 1969.
352. *Del Rosario E.J., Hammes G.G.*, Biochem., **8**, 1884, 1969.
353. *Roberts C.K., Meadows D.H., Jardetzky O.*, Biochem., **8**, 2053, 1969.
354. *Bello J.*, Biochem., **8**, 4535, 4542, 4550, 1969.
355. *Ettinger M.J., Hirs C.H.W.*, Biochem., **7**, 3374, 1968.

356. *Anderson D.G., Hammes G.G., Walz F.G., Jr.*, Biochem., **7**, 1637, 1968.
357. *Gross E., Witkop B.*, Biochem., **6**, 745, 1967.
358. *Richards F.M.*, C.R.Trov. Lab. Carlsberg, **29**, 329, 1955.
359. *Richards F.M., Vithayathil P.J.*, J. Biol. Chem., **234**, 1459, 1959.
360. *Gross E., Witkop B.*, J. Biol. Chem., **237**, 1856, 1962.
361. *Smyth D.G., et al.*, J. Biol. Chem., **237**, 1845, 1962.
362. *Potts J.T., Berger A., Cooke F., Anfinsen C.B.*, J. Biol. Chem., **237**, 1851, 1962.
363. *Ho N.W.Y., Gilham P.T.*, Biochem., **6**, 3632, 1967.
364. *Hammes G.G., Schleraga H.A.*, Biochem., **5**, 3690, 1966.
365. *Cathou R.E., Hammes G.G., Schimmel P.R.*, Biochem., **4**, 2687, 1965.
366. *Rhiem J.P., Scheroga H.A.*, Biochem., **4**, 772, 1965.
367. *Broomfield C.A., Rhiem J.P., Schewga H.A.*, Biochem., **4**, 751, 1965.
368. *Rhiem J.B., Broomfield C.A., Schewga H.A.*, Biochem., **4**, 760, 1965.
369. *Goldberger R.F., Anfinsen C.B.*, Biochem., **1**, 401, 1962.
370. *Allendi J.E., Richards F.M.*, Biochem., **1**, 295, 1962.
371. *Neumann N.P., Moore S., Stein W.H.*, Biochem., **1**, 68, 1962.
372. *Smyth D.G., Stein W.H., Moore S.*, J. Biol. Chem., **238**, 227, 1963.
373. *Hirs C.H.W., Moore S., Stein W.H.*, J. Biol. Chem., **235**, 633, 1960.
374. *Smyth D.G., Stein W.H., Moore S.*, J. Biol. Chem., **237**, 1845, 1962.
375. *Potts J.T., Berger G., Cooke J., Anfinsen C.B.*, J. Biol. Chem., **237**, 1851, 1962.
376. *Gross E., Witkop B.*, J. Biol. Chem., **237**, 1856, 1962.
377. *Wyckoff H.W., Hordmon K.D., Allewell N.M., Inagami T., Johnson L.N., Richards F.M.*, J. Biol. Chem., **242**, 3984, 1967.
378. *Kartha G., Bello J., Harker D.*, Nature, **213**, 862, 1967.
379. *Gutte B., Merrifield R.B.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 501, 1969.
380. *Denkewalter R.G., Veber D.F., Holly F.W., Hirschman R.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 503. 1969.
381. *Strachan R.G., Paleveda W.J., Nutt R.F., Vitali R.A., Veber D.F., Dickinson M.J., Garsky V., Deak J.E., Walton E., Jenkins S.R., Holly F.W., Hirschman R.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 503, 1969.
382. *Jenkins S.R., Nutt R.F., Dewey R.S., Veber D.F., Holly F.W., Paleveda W.J., Jr., Lanza T., Jr., Strachan R.G., Schoenewaldt E.F., Barkemeyer H., Dickinson M.J., Sondery J., Hirschman R., Walton E.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 505, 1969.
383. *Veber D.F., Varga S.L., Milkawski J.D., Joshua H., Conn J.B., Hirschman R., Denkewalter R.G.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 506, 1969.
384. *Hirschman R., Nutt R.F., Veber D.F., Vitali R.A., Varga S.L., Jacob T.A., Holly F.W., Denkewatter R.G.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 507, 1969.
385. *Kornberg S.R., Lehman I.R., Bessman M.J., Simms E.S., Kornberg A.*, J. Biol. Chem., **233**, 159, 1958.
386. *Kielley W.W.*, in The Enzymes, **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 149, 1961.
387. *Kunitz M., Robbins P.W.*, in The Enzymes, **5**, *Boyer P.D., Lardy H., Myrback K.*, Eds., Academic Press, New York, 169, 1961.
388. *Schmidt G.*, in Phosphorus Metabolism, **II**, *McElroy W.D., Glass B.*, Eds., Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland, 443, 1951.

389. *Boyland C.*, Biochem. J., **24**, 341, 1930.
390. *Bauer E.*, Naturwiss., **23**, 866, 1935.
391. *Bauer E.*, Z. Physiol. Chem., **239**, 195, 1936.
392. *Bauer E.*, Z. Physiol. Chem., **248**, 213, 1937.
393. *Bailey K., Webb E.C.*, Biochem. J., **38**, 394, 1944.
394. *Kunitz M.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1387, 1951.
395. *Kunitz M.*, J. Gen. Physiol., **35**, 423, 1952.
396. *Heppel L.A., Hilmoe R.J.*, J. Biol. Chem., **192**, 87, 1951.
397. *Josse J.*, Fed. Proc., **24**, 410, 1965.
398. *Josse J.*, J. Biol. Chem., **241**, 1938, 1948, 1966.
399. *Levinson H.S., Sloan J.D., Jr., Hyatt M.T.*, J. Bacteriol., **75**, 291, 1958.
400. *Oginsky E.L., Rumbaugh H.L.*, J. Bacteriol., **70**, 92, 1955.
401. *Howard A., Lundgren D.G.*, Can. J. Biochem., **48**, 1302, 1970.
402. *Gilmour D., Calaby J.H.*, Enzymol., **16**, 34, 1953.
403. *McElroy W.D., Coulombre J., Hays R.*, Arch. Biochem. Biophys., **32**, 207, 1951.
404. *Naganna B., Venugopol B., Sripatti C.E.*, Biochem. J., **60**, 224, 1955.
405. *Naganna B., Ramon A., Venugopol B., Scripathi C.E.*, Biochem. J., **60**, 215, 1955.
406. *Moyer K., Klinga-Moyer M.*, Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem., **267**, 115, 1940.
407. *Fleury P., Courtois J.*, Enzymol., **1**, 377, 1937.
408. *Fleurry P., Courtois J.*, Enzymol., **5**, 254, 1938.
409. *Ricketts T.R.*, Arch. Biochem. Biophys., **110**, 184, 1965.
410. *Rafter S.W.*, J. Biol. Chem., **230**, 643, 1958.
411. *Norberg B.*, Acta Chem. Scand., **4**, 601, 1950.
412. *Elliot W.H.*, Biochem. J., **65**, 315, 1957.
413. *Lohmann K.*, Biochem. Z., **262**, 137, 1933.
414. *Naganna B., Menon V.K.N.*, J. Biol. Chem., **174**, 501, 1948.
415. *Gordon J.K.*, Biochem. J., **46**, 96, 1950.
416. *Robbins E.A., Stalberg M.P., Boyer P.D.*, Arch. Biochem. Biophys., **54**, 215, 1955.
417. *Kay H.D.*, Biochem. J., **22**, 1446, 1928.
418. *Schachman H.K.*, J. Gen. Physiol., **35**, 451, 1952.
419. *Kitosato T.*, Biochem. Z., **197**, 257. 1928.
420. *Kitosato T.*, Biochem. Z., **201**, 206, 1928.
421. *Meyerhof O., Shatas R., Kaplan A.*, Biochim. Biophys. Acta, **12**, 121, 1953.
422. *Man T.*, Biochem. J., **38**, 339, 345, 1944.
423. *Mattenheimer H.*, Biochem. Z., **322**, 36, 1951.
424. *Kornberg S.R.*, J. Biol. Chem., **218**, 23, 1956.
425. *Brahms J., Kay C.M.*, J. Biol. Chem., **238**, 198, 1963.
426. *Kielley W.W., Harrington W.F.*, Biochim. Biophys. Acta, **41**, 401, 1960.
427. *Ellenbogen E., Iyengar R., Stern H., Olsen R.E.*, J. Biol. Chem., **235**, 2642, 1960.
428. *Gergely J.*, in Annual Review of Biochemistry, **35**, *Boyer P.D.*, Ed., Annual Reviews, Palo Alto, California, 628, 1966.
429. *Albers R.W.*, in Annual Review of Biochemistry, *Boyer P.O.*, Ed., Annual Reviews, Palo Alto, California, 727, 1967.
430. *Pullman M.E., Penefsky H.S., Datta A., Rachem E.*, J. Biol. Chem., **235**, 3322, 1960.

431. *Penefsky H.S., Pullman M.E., Dotta A., Racker E.*, J. Biol. Chem., **235**, 3330, 1960.
432. *Penefsky H.S., Warner R.C.*, J. Biol. Chem., **240**, 4694, 1965.
433. *Ulrich F.*, Biochim. Biophys. Acta, **105**, 460, 1965.
434. *Judah J.D., Ahmed K., McLeon A.E.M.*. Biochim. Biophys. Acta, **65**, 472, 1962.
435. *Skou J.C.*, Biochim. Biophys. Acta, **42**, 6, 1960.
436. *Auditore J.V., Murray L.*, Arch. Biochem. Biophys., **99**, 372, 1962.
437. *Borgman R.J., Manery J.F., Pinteric L.*, Biochim. Biophys. Acta, **203**, 506, 1970.
438. *Neufeld G.H., Levy H.M.*, J. Biol. Chem., **244**, 6493, 1969.
439. *Skou J.C.*, Physiol. Rev., **45**, 596, 1965.
440. *Albers R.W.*, Ann. Rev. Biochem., **36**, 727, 1967.
441. *Siegel G.J., Koval G.J., Wayne Albers R.*, J. Biol. Chem., **244**, 3264, 1969.
442. *Kielley W.W., Meyerhof O.*, J. Biol. Chem., **176**, 591, 1948.
443. *Goldberg M., Gelman D.*, Arch. Biochem. Biophys., **51**, 411, 1954.
444. *Caffrey T.W., Trembloy R., Gabrio B.W., Huennekins F.M.*, J. Biol. Chem., **223**, 1, 1956.
445. *Kalckar H.M.*, J. Biol. Chem., **153**, 355, 1944.
446. *Krishnan P.S.*, Arch. Biochem., **20**, 261, 272, 1949.
447. *Traverso-Cori A., Charmovich H., Cori D.*, Arch. Biochem. Biophys., **109**, 173, 1965.
448. *Molnar J., Lorand L.*, Arch. Biochem. Biophys., **93**, 353, 1961.
449. *Libecq C., Lallemond A., Dequeldre-Guillaume M.J.*, Arch. Biochem. Biophys., **97**, 609, 1962.
450. *Liebecq C., Lallemond A., Degueldre-Guillaume M.J.*, Bull. Soc. Chim. Biol., **45**, 573, 1963.
451. *Molnar J., Lorand L.*, Arch. Biochem. Biophys., **93**, 353, 1961.
452. *Chern C.J., MacDonald A.B., Morris G.J.*, J. Biol. Chem., **244**, 5489, 1969.
453. *Johnson M., Kaye M.A.G., Hems R., Krebs H.A.*, Biochem. J., **54**, 625, 1953.
454. *Heppel L.A., Hlimae R.J.*, J. Biol. Chem., **202**, 217, 1953.
455. *Lieberman I., Lansing A.I., Lynch W.E.*, J. Biol. Chem., **242**, 736, 1967.
456. *Zimmerman S.B., Korngerg A.*, J. Biol. Chem., **236**, 1480, 1961.
457. *Malmgren H.*, Acta Chem. Scand., **6**, 16, 1952.
458. *Lindberg G., Malmgren H.*, Acta Chem. Scand., **6**, 27, 1952.
459. *Ingelman B., Malmgren H.*, Acta Chem. Scand., **3**, 157, 1949.
460. *Diederich D.A., Grisolia S.*, J. Biol. Chem., **244**, 2412, 1969.
461. *Raijman L., Grisolia S., Edelhoch H.*, J. Biol. Chem., **235**, 2340, 1960.
462. *Grisolia S., Caravaco J., Joyce B.K.*, Biochim. Biophys. Acta, **29**, 432, 1958.
463. *Harary I.*, Biochem. Biophys. Acta, 434, 1957.
464. *Bader H., Sen A.K.*, Biochim. Biophys. Acta, **118**, 116, 1966.
465. *Sachs G., Rose J.D., Hirschowitz B.T.*, Arch. Biochem. Biophys., **119**, 277, 1967.
466. *Singer M.F., Fruton J.S.*, J. Biol. Chem., **229**, 111, 1957.
467. *Holzer M.E., Burrow D.J., Smith R.A.*, Biochim. Biophys. Acta, **56**, 491, 1962.
468. *Holzer M.E., Johnson K.D., Smith R.A.*, Biocheim. Biophys. Acta, **122**, 232, 1966.
469. *Parvin R., Smith R.A.*, Biochem., **8**, 1748, 1969.
470. *Fujimoto A., Smith R.A.*, Biochim. Biophys. Acta, **56**, 501, 1962.

29

ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ФОСФАТА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ

Г.Л. Голтерман

Лимнологический институт, Ниверслейс, Нидерланды

Распределение фосфата в столбе озерной воды обычно не гомогенное. Растворенные фосфаты, естественно, стремятся приобрести однородную концентрацию по всей глубине, но этой тенденции противодействуют различные корпускулярные соединения фосфатов. Такие соединения могут быть органическими (биохимическими) или неорганическими. Органические соединения образованы фосфатом, поглощаемым фитопланктоном, таким образом, что молекулы фосфата неизбежно вовлекаются в процесс активной миграции фитопланктона и погружаются со скоростью погружения мертвых клеток. Оба процесса приводят к локальным различиям в концентрации корпускулярного фосфата. Но другие особенности противодействуют этому. Вследствие обычно короткой жизни и быстрой минерализации большей части органического вещества водорослевых клеток в озерах (см. стр. 560), а также непрочной геохимической связи молекул фосфата с органическим веществом водорослевых клеток (хорошо гидролизующиеся связи P–O–C) молекулы фосфата легко освобождаются от совместной седиментации с мертвым фитопланктоном. Оба эти факта сглаживают характер седиментации фосфата в большей степени, чем, например, силикатов.

Образование первичной продукции в глубоководных озерах приурочено главным образом к верхним слоям (т.е. эпилимниону), и, следовательно, эта метаболическая деятельность увеличивает вертикальную гетерогенность в термически стратифицированных озерах. Сезонная периодичность в образовании первичной продукции и термальной стратификации означает, что вертикальный обмен сильно зависит от времени года.

Неорганические соединения, обусловливающие гетерогенное распределение фосфата, могут поступать в воду из озерных осадков. Эти нерастворенные вещества представлены минеральными фосфатами, например, фосфатами кальция, алюминия и железа, среди

которых следует учитывать также фосфаты, связанные с гумусом, так как более вероятно, что фосфат в этих комплексах связан с железом, а не с органической частью молекул. Благодаря изменениям в химических свойствах воды, таких, как pH и окислительно-восстановительный потенциал, часть этого вещества иногда попадает в раствор. Наиболее известный пример – растворение фосфатов из $FePO_4$ после восстановления окисного железа в закисное в анаэробном гиполимнионе стратифицированных озер. Некоторые исследователи отмечали присутствие $AlPO_4$, но это было опубликовано главным образом в литературе по чисто химическим анализам [16, 17, 24, 56]. Это, безусловно, не имеет большого значения для всех озер.

Нерастворимые фосфаты, такие, как фосфаты кальция и железа, образуются не только в иле, но также и в столбе воды. При достаточно высоких концентрациях и соответствующих значениях pH и окислительно-восстановительного потенциала фосфаты погружаются на дно озера. Они, вероятно, могут также формироваться в иле после высвобождения ортофосфата из минерализованных водорослевых клеток и превращения в фосфат кальция или железа вследствие относительно высокой концентрации Ca и Fe в интерсатиционной воде. В настоящее время невозможно отличить нерастворимые фосфаты, сформировавшиеся в озере, от фосфатов, привнесенных в озеро в нерастворимых формах, например в мелких частицах пород, или в виде гидроксилапатита, или в виде фосфатов, заключенных в кристаллической решетке глинистых минералов.

Для удобства мы можем различать "внутренний", или метаболический фосфатный цикл

$$(PO_4\text{–}P_{\text{вода}} \xrightarrow[\text{продуктивность}]{\text{первичная}} \text{клетка } PO_4 \xrightarrow{\text{минерализация}} PO_4\text{–}P_{\text{вода}} + \text{органический } P_{\text{вода}})$$

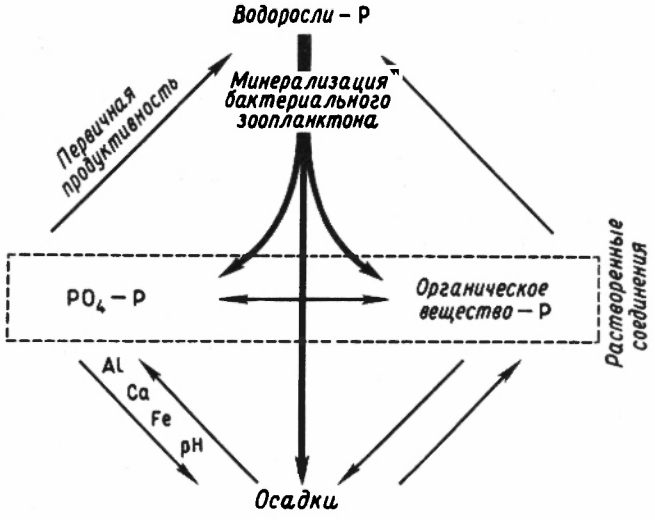
и "внешний", или геохимический, фосфатный цикл

$$(PO_4\text{–}P_{\text{вода}} \rightarrow \text{осадки} \rightarrow PO_4\text{–}P_{\text{вода}} + \text{органический } P_{\text{вода}}\,(?)).$$

Первый цикл отражает совокупность метаболических процессов, второй – геохимических (фиг. 1).

Процессы первого цикла обычно протекают быстро (в течение нескольких дней), и их биохимическая природа хорошо известна. Второй цикл может быть очень медленным, особенно его часть, представляющая собой растворение. Очень мало известно о сопутствующих процессах и практически ничего не известно о процессах, происходящих

в осадках. Хайнс и Грейб [33] показали, что фосфат свободно перемещается в ненарушенном иле и что это движение не является биологическим процессом. Представляется вероятным, что частичная минерализация мертвых водорослевых клеток происходит лишь в самом верхнем слое осадков.



Ф и г. 1. Метаболический ("внутренний") и геохимический ("внешний") циклы фосфата (соответственно над зоной растворенных соединений и под ней).

ДИАГНОСТИКА И ХАРАКТЕР ПРОЯВЛЕНИЯ ОСАДКОВ ФОСФАТОВ

Для характеристики нерастворимых фосфатов илов обычно используется классический метод экстракции Чанга и Джексона (см. Джексон [34]), применяемый для анализа почв. Иногда этот метод модифицируют [56]. Предполагается, что в процессе приводимых ниже экстракций в раствор поступают различные неорганические фосфаты.

Ступени экстракции	Экстрагируемые неорганические фосфаты
I. 0,5 н. NH_4F (1 ч, pH 8,2)	Фосфат алюминия
II. 0,1 н. NaOH (17 ч)	Фосфат железа
III. 0,3 М $Na_3C_6H_5O_2 \cdot 2H_2O$ + + $Na_2S_2O_4$ (75 – 80 °С, 5 мин)	Растворимый восстановитель – фосфат (железа)
IV. 0,5 н. H_2SO_4 (1 ч)	Фосфат кальция

К одной из главных проблем анализа этого типа относится тот факт, что нерастворимые фосфаты во время анализа становятся растворимыми и, следовательно, теряют свой первоначальный облик. Поэтому не существует химически обоснованного доказательства того, что эти фосфаты различных фракций действительно являются перечисленными выше соединениями. Что касается определения органических фосфатов, здесь картина еще хуже, так как они вычисляются по разнице между валовым количеством фосфата и суммой неорганического фосфата (сумма фракций I, II, III, IV). Тем не менее несомненно, что в предполагаемых неорганических фракциях присутствуют органические фосфаты. Вероятно также, что часть неорганических фосфатов количественно не экстрагируется в ступенях I, II, III и IV. Например, фосфат железа $FePO_4$, добавленный в ил, не фиксируется количественно во фракции II. Это показывает, что картина здесь, по-видимому, более сложная, чем предполагалось ранее [21]. Однако ради удобства неорганические фракции в данной работе именуются фосфатами железа и т.д. Мехта и др. [45] предложили другой метод экстракции. Они определяли неорганические и органические фосфаты в сложных по составу надосадочных жидкостях, полученных после экстракций в холодной и горячей HCl и холодной и горячей NaOH. Они предположили, что в использованном ими суглинке Харпстер гидролиз не был существенным источником ошибки, но в иле с большим количеством органического вещества может быть иначе. Доказать реальность этого предположения очень трудно. Фринк [16] видит различия между неорганическими фосфатами в экстрактах, приведенных выше и в тех, которые были приготовлены по методу Мехта и др. Он полагает – и, возможно, справедливо, – что этот метод слишком грубый. Дальшейшим улучшением метода Фринка было бы определение органического фосфата в экстракте, полученном с помощью холодной NaOH. Вильямс и др. [75] показали, что фосфаты, высвобождаемые экстрактагентами NH_4F и NaOH, могут реадсорбироваться на известковистых материалах,предположительно, вследствие образования комплекса CaF_2 – ортофосфат или гидроксилапатита. Далее, для этого процесса недооценена роль фосфатов алюминия и железа и переоценена роль сорбированных фосфатов кальция и железа. Затем авторы установили, что в различных озерных пробах растворимый фосфат – восстановитель (фракция III) также экстрагируется HCl, что можно ожидать, учитывая восстановительные свойства большинства подводных почв. В этой работе представляет интерес рассмотрение многих существующих схем экстракции.

Реадсорбции экстрагируемого с помощью NaOH фосфата на известковистом материале можно избежать путем предварительной экстракции с помощью HCl, из-за которой невозможно различать фосфаты, связанные с железом и с кальцием, тогда как в богатых железом осадках может происходить ресорбция железом.

Голтерман (устное сообщение) обнаружил, что большее количество фосфата экстрагировалось с помощью NaOH в присутствии сильного анионообменника, причем использовалась только более крупная фракция анионообменника. Анионообменник отделяли от ила через соответствующее сито и извлекали с помощью более сильной NaOH. Это явление можно объяснить описанной выше ресорбцией и использовать для того, чтобы избежать ресорбции. Если не весь фосфат удален из NaOH-экстракта (более мелкие фракции иногда остаются в растворе), то экстракт обрабатывают второй раз анионообменником и обе навески смешивают и извлекают.

Не все фракции обязательно присутствуют в любых илах. Например, мы установили, что в сапропелевых типах осадков фракции I и III представлены незначительно, тогда как содержание фосфатов железа и кальция высокое. Макерет [42] полагает, что фосфат кальция не является существенным компонентом осадков Уиндермира, так как вода в озере мягкая. С теоретической точки зрения существование $AlPO_4$ в озерных осадках представляется сомнительным вследствие предполагаемого гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания. Количественные данные в этом отношении немногочисленны. Фринк [17] определил до 300 мкг $AlPO_4$ на 1 г сухого остатка, но отмечает, что, учитывая эксперименты Хартера [24] (см. также стр. 573), "фракция Al–P в этих осадках выделяется плохо". Макерет [42] исследовал керн ила из трех озер, различающихся степенью продуктивности: Эствейт, Уиндермир и Эннердейл. Он определял содержание не только фосфата в керне, но и многих других элементов, таких, как углерод, железо и т.д. Поэтому Макерет смог показать, что отложения озера Эннердейл содержат осадок органического фосфата, накопившийся вследствие погружения на дно фитопланктона, а также осадок, связанный с мелкими частицами фосфата, образовавшегося путем выщелачивания фосфатов при эрозии площади водосбора. (В следующем разделе мы вернемся к расчетам Макерета, касающимся отношения C/P в осадках и водорослях.)

Помимо этого механизма, установленного для озера Эннердейл, в озерах Уиндермир и Эствейт происходит также осаждение фосфатов железа. Макерет показал, что в озерах Уиндермир и Эннердейл

высвобождение фосфата из осадков никогда не было существенным, хотя в озере Эствейт происходила потеря фосфата вместе с железом в соответствии с механизмом, объясненным в разделе о системе $Fe-PO_4-S$. Он вполне резонно полагает, что подобное явление должно наблюдаться также в осадках озера Линсли-Понд [41, 31].

Серруйя [65] установил высокую линейную корреляцию между фосфором и железом в приповерхностных осадках озера Киннерет. Для керна двух проб из более глубоких горизонтов он обнаружил существование отрицательной корреляции между кальцием и фосфором и положительной между железом и фосфором, за исключением интервала ниже 30 см в керне самого глубокого горизонта, где резко понижается содержание кальция. Отношение Fe/P, однако, также уменьшается, хотя и не так интенсивно.

Помимо этих явлений, объясненных Серруйя (пониженная первичная продукция или более высокая степень минерализации), возможно возрастающее осаждение соединения, не содержашего органического материала, кальция, железа или фосфора.

Нами были вычислены следующие корреляции:

	Ca/P	Fe/P
Керн А:	$r = -62$ (значимая,до 5%)	$r = 0{,}34$ (незначимая)
Керн Б:	$r = -0{,}84$ (значимая,до 0,5%)	$r = 0{,}73$ (значимая до 1%)

Совершенно ясно, что в керне из более глубокого горизонта (Б) корреляция между железом и фосфором сильнозначимая в отличие от керна А, где корреляция незначимая. Представляется вероятным, что, чем сильнее корреляция между железом и фосфором, тем сильнее отрицательная корреляция между кальцием и фосфором. Тот факт, что железо коррелируется с фосфором в пяти приповерхностных пробах, отобранных по всему озеру, но не в кернах из глубины, свидетельствует о продолжающихся изменениях даже в кернах с еще больших глубин. Похоже, что эти факты объясняются процессом естественной сортировки частиц фосфата железа при их перемещении к глубинным частям озера, как это предположили Делфино и др. [9] для озера Мендота. Поступление фосфата вместе с железом в эти глубинные части уменьшило бы возможное осаждение $Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH$. Подобное явление описал Фринк [17] для глины, потерь при прокаливании и валового фосфора озера Бэнтем в Коннектикуте. Фринк, установивший также отрицательную корреляцию между содержанием фосфата кальция и глубиной и положительную между содержанием фосфата железа и глубиной, полагает, что фосфат кальция коррелируется

с песчаной фракцией. Так как отложение песка само по себе, по-видимому, зависит от глубины, то поступление фосфата вместе с железом, в более глубинные части озера обусловит те же корреляции.

В будущем можно ожидать более глубокое понимание явлений, связанных с осадками, благодаря исследованиям, подобным тем, которые провели Макерет и Серруйя, особенно если эти исследования сочетаются с дифференцированной экстракцией фосфатов. Это дало бы более надежное химическое обоснование присутствия некоторых соединений по сравнению с расчетными корреляциями.

Содержание фосфора в осадках само по себе дает скудную информацию, поскольку это содержание обусловлено отложением фосфора, высвобождением его из осадков и отложением свободного от фосфора ила. Резкое понижение в содержании фосфора в разрезе можно объяснить увеличением интенсивности высвобождения или возрастанием отложения ила. Иногда признаки других источников могут служить убедительными аргументами, но все же получить действительное доказательство трудно. Пример такого рода аргументов можно найти в дискуссии об осадках озера Линсли-Понд, приведенной Хатчинсоном и Воллаком [31]. Допуская постоянную седиментацию органических фосфатов, они предположили возрастание степени илообразования, выраженной фактором 2,6, для того, чтобы объяснить разницу в содержании золы на поверхности ила и на глубине 0,9 м.

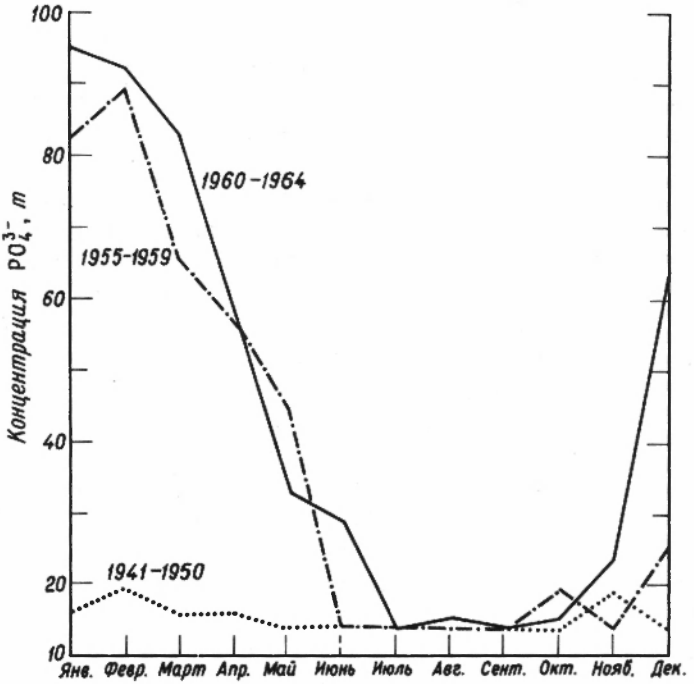
Стангенберг-Опоровска [67] определила очень высокое содержание органических фосфатов в верхнем 5-сантиметровом слое донных осадков пруда для разведения рыб, тогда как фосфаты алюминия составляли 12 – 32% минерального фосфата. В этих очень свежих осадках фосфат, извлекаемый с помощью NH_4F, представлен, вероятно, свободно связанным (органическим) фосфатом. Кроме того, Стангенберг-Опоровска [67] предположила, что методом фракционирования Краузе она обнаружила фосфаты, содержащиеся в белках. Следует, однако, отметить, что метод Краузе был разработан для определения организмов и что при его применении, безусловно, будут экстрагироваться также гумусовые фосфаты. Этим, вероятно, объясняется и экстрагирование аминокислот, которые могут быть связаны с гумусом.

ВЕРТИКАЛЬНЫЙ ОБМЕН И ВНУТРЕННИЙ ФОСФАТНЫЙ ЦИКЛ

Фитопланктон чрезвычайно эффективно удаляет фосфат из воды, хотя не во всех озерах могут быть достигнуты такие низкие концентрации фосфора, как 0,1 мкг/л, отмеченные Хероном [30].

Важность удаления фосфата фитопланктоном продемонстрировал Томас [69]. Для Шюрихского озера он установил ежегодное уменьшение PO_4–P с 90 до 10 т в весенние периоды за 1960 – 1964 гг. (см. раздел о влиянии водного удаления на отложение фосфата; фиг. 2).

Гэхтер [18] провел очень детальное изучение кинетики фосфата бухты Хорвер в озере Виервальдстаттер. Представленные им изоплеты



Ф и г. 2. Концентрация фосфата (в тоннах) в слое воды на глубине 0 — 10 м в Шюрихском озере; даны средние значения для различных периодов времени [69].

ортофосфат – фосфор изменяются от менее 1 до 46 мгк/л в анаэробном гиполимнионе в летнее время, тогда как в зимний период концентрация фосфата одинакова по всему водному столбу. Концентрация других растворимых фосфатов чрезвычайно постоянна на протяжении всего года. Концентрации корпускулярного фосфата дают несколько максимумов в более глубоких слоях. Каждый из них связан с понижением содержания фосфата в трофогенном слое, что указывает на

погружение корпускулярных фосфатов. Так как различия невелики и корпускулярный фосфор определяется как разница между валовым и растворимым фосфором, то скорость погружения не может быть вычислена с помощью этих цифр.

Имеются явные признаки того, что минерализация клеток мертвого планктона происходит, вероятно, преимущественно в эпилимнионе [37, 52, 65] и что существует высокая скорость оборота фосфата. Так как чрезвычайно трудно непосредственно продемонстрировать это явление, его можно показать путем сравнения концентраций фосфата в воде с интенсивностью поглощения фосфата, связанного с первичной продукцией. Ежедневное поглощение фосфата легко оценить. Например, косвенные подсчеты можно делать на основании определений первичной продукции, принимая данное отношение C/P или, например, содержание фосфора в сухом остатке в 1%. По данным Родэ о первичной продукции в Цюрихском озере при содержании С 500 мг/м^2 на 9 мая 1957 г. [62] можно предположить ежедневное поглощение фосфора приблизительно 10 мг/м^3. При фактической концентрации PO_4–P приблизительно 7 мг/м^3 [64] время оборота[1] для внутреннего фосфатного цикла можно оценить в 7 – 14 дней, что свидетельствует о быстром перемешивании фосфата в верхнем слое.

Гэхтер сделал подобные расчеты по этим данным. Принимая отношение P/C равным 1 : 40, а также предполагая, что первичная продукция на протяжении времени наблюдения (от 10 до 14 ч дня) составляла 50% дневной первичной продукции, он установил максимальное время оборота для корпускулярного фосфата в 10 сут в летний период, которое возрастает до 30 сут в течение зимы. Он также вычислил скорость оборота для PO_4–P и $P_{общ}$ (обший, растворимый), которая, однако, относится к периоду максимальной скорости оборота, потому что он не учел первые фосфаты при расчете вторых и наоборот.

Следует отметить, что отношение P/C может быть не выше 1 :10, что означает повышение количества ежедневно ассимилированного фосфата, выраженного фактором 4. Эта высокая скорость оборота согласуется со все более очевидным признаком того, что большая часть материала, образовавшегося в результате фотосинтеза, минерализуется в эпилимнионе и поэтому похоже, что седиментация мертвого фитопланктона играет лишь небольшую роль в отложении фосфатов. Такую скорость можно объяснить только быстрым высвобождением

[1] Это "биологическое" время оборота не следует путать с "физическим" временем оборота Риглера [59], которое обусловлено главным образом обменными процессами между ^{31}P и ^{32}P (см. примечание на стр. 572).

фосфата из погибающих клеток в результате автолиза. Прежде чем в погибающих клетках прекратятся метаболические процессы, автолиз может вызвать высвобождение фосфатов в воду. Голтерман [19] установил, что при автолизе в течение нескольких часов 50% корпускулярного фосфата снова поступило в раствор, а через несколько дней уже 70 – 80%. Эти процессы уменьшают седиментацию корпускулярного фосфата. Так как клетки после автолиза содержали значительное количество фосфата, подвергаемого разложению бактериями, то фосфат, поглощенный бактериями или высвобожденный в воду, также не был потерянным для осадков. Поскольку минерализация фосфора протекает в течение нескольких часов, а углерода и азота – нескольких суток, то следует ожидать изменение отношения углерода (или азота) к фосфору в процессе седиментации фитопланктона. Поэтому установленные Макеретом (см. стр. 557) одинаковые отношения для осадков и фитопланктона, вероятно, обусловлены другими процессами, которые случайно привели к одинаковым отношениям. Хотя высвобождение фосфата из отмирающих водорослей в природе еше не доказано, погружение частиц, содержащих необычно высокую концентрацию хлорофилла по сравнению с фосфором, как это установлено Кетчумом и Корвином [36], свидетельствует о таком высвобождении.

Мало известно о характере органических соединений, которые остаются неразложенными. Следует предположить, что конечными продуктами будут гуминовые соединения фосфата железа или другие биохимически очень инертные продукты. Гуминовые фосфаты всегда присутствуют в NaOH-экстрактах осадков, но об активности этих соединений имеется мало сведений.

Кетчум [35] показал, что, кроме бактериального разложения, важную роль играет регенерация зоопланктоном питательных веществ из фитопланктона. Еше нельзя дать какие-либо числа для фосфата, но представляется вероятным, что они могут быть столь же высокими, как и для азота. Количество азота, выделяемое зоопланктоном, может составлять 40 – 70% дневных потребностей фитопланктона [35] (см. гл. 34).

Особенно необходимы исследования, сочетаюшие анализ корпускулярного фосфора с цифровыми данными о популяции фитопланктона. Если бы было подсчитано число водорослей в детальном во всех других отношениях исследовании Амбуля [1], то он смог бы установить, соответствует ли пик в содержании корпускулярного фосфора, который установлен на глубине 20 м в озере Люцерн, уменьшению количества фитопланктона.

В упомянутой выше публикации Гэхтер цитирует эксперименты Блоха, который с помощью ловушки для осадков установил, что 2 – 3% фосфата из слоя 0 – 7,5 м поступает в более глубокие слои. Трудности методики измерения интенсивности седиментации кратко изложены ниже (см. стр. 572). Сам Гэхтер указывает, что истечение не было принято во внимание, и нет уверенности в том, что замеренные концентрации фосфата относятся к одному и тому же объему воды во время проведения всего эксперимента. В данных Гэхтера не отражено уменьшение количества валового фосфора в верхнем слое, что объясняется притоком аллохтонных фосфатов. Он показал, что ежедневный привнос фосфата в слой 0 – 10 м за счет сточных вод (оцененный в 1 мг/м^3 фосфора при допущении выделения 2 г PO_4–P каждым человеком, что представляется заниженной оценкой) достаточен для того, чтобы противодействовать процессу седиментации и поддерживать концентрацию на постоянном уровне. Однако если мы допустим, что привнос PO_4–P составляет 4 г на человека, то общее поступление будет вдвое большим и интенсивность седиментации выше. Это означает, что накопление осадков не было столь эффективным, как предполагалось.

Принимая точку зрения о сильном противодействии высокой скорости оборота процессу седиментации, мы не смогли бы найти какое-либо значительное различие между летними и зимними величинами для корпускулярного фосфора на протяжении пятилетних наблюдений (с 1966 по 1970 г.) в песчаном карьере Вехтен, который стратифицируется в летнее время [2]. В анаэробном гиполимнионе песчаного карьера максимальные значения PO_4–P от 500 и 1000 мг/м^3 были определены вблизи дна на протяжении одного и того же периода. Поскольку в песчаном карьере нет привноса и выноса воды, представляется вероятным, что обмен фосфатов имеет автохтонный характер и седиментация не принимает в нем участия, а содержание фосфата в гиполимнионе регулируется только внешним циклом. Оценка скорости оборота PO_4–P в этом песчаном карьере имеет тот же порядок, что и в Цюрихском озере, о чем упомянуто выше (стр. 560) (7 – 14 дней). Результаты различных концентраций фосфата в 1966 г. даны в табл. 1.

Из данных табл. 1 для корпускулярного фосфора следует, что потери фосфата из эпилимниона были, по-видимому, небольшими. В этом озере образование первичной продукции не приводит к возникновению летней стагнации. Оба эти факта указывают на краткость времени оборота фосфата во внутреннем фосфатном цикле. Оценка времени оборота PO_4–P, исходя из первичной продукции и концентрации фосфата в песчаном карьере, составляет от 7 до 14 сут. Увеличение

Таблица 1

Концентрация фосфатного фосфора и органического фосфатного фосфора в эпилимнионе, а также корпускулярного фосфора в эпилимнионе и гиполимнионе в песчаном карьере Вехтен в 1966 г.

Дата	PO_4–P, мкг/л	Органический $P_{диссоц}$, мкг/л	Корпускулярный P, мкг/л	
			Эпилимнион	Гиполимнион (± 50 см над илом)
Январь 17	12	8	7	8
Февраль 14	5	12	5	7
Февраль 28	5	2	5	6
Март 14	8	6	4	5
Март 28	14	11	6	7
Апрель 12	5	5	6	5
Май 9	11	0	6	11
Июнь 6	64	–	6	34
Июль 4	1	22	3	159
Август 15	8	23	5	59
Сентябрь 12	6	7	4	79
Октябрь 24	9	0	5	110
Ноябрь 21	58	0	9	7
Декабрь 19	44	–	5	7

содержания корпускулярного фосфора в гиполимнионе в октябре может быть вызвано осаждением $FePO_4$. Остается необъяснимым высокое содержание на 4 июля.

ВЕРТИКАЛЬНЫЙ ОБМЕН ВО ВНЕШНЕМ ФОСФАТНОМ ЦИКЛЕ [1]

Система Fe–PO_4–S

Когда озеро стратифицируется и гиполимнион становится анаэробным (вследствие чего падает окислительно-восстановительный потенциал) [55], железо в иле, находящееся в других случаях в окислительной форме, восстанавливается. Восстановителем может быть H_2S, образующийся в результате восстановления сульфата анаэробными бактериями, такими, как *Desulfovibrio desulfuricans:*

$$H_2SO_4 + \text{H-донор} \rightarrow H_2S + H_2O. \qquad (1)$$

[1] части этого раздела заимствованы из работы Голтермана [20].

Согласно Эйнзелю [11], восстановление Fe^{3+} происходит по реакции

$$2\,Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + S. \qquad (2)$$

Вероятно, лучше написать так:

$$\begin{matrix} Fe(OH)_3 & & 4OH^- + 2H_2O \\ \text{или} \quad + S^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2\,Fe^{2+} + & & + S \\ 2\,FePO_4 & & 2HPO_4^{2-} \end{matrix} \qquad (3)$$

Fe^{2+} появляется в воде и уравновешивается присутствием ионов HCO_3^-. Ход этого процесса неизвестен. Представляется, что равновесие реакции

$$FeS + 2\,CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Fe(HCO_3)_2 + H_2S \qquad (4)$$

смещается влево, как предположили Оле [50] и Эйнзель [11]. Это можно определить из значений pH для H_2CO_3 и H_2S.

Восстановительная система была изучена Эйнзелем [11], установившим, что реакция не стехиометрическая. В этих опытах необходимо было добавлять излишек H_2S для того, чтобы все железо появилось в растворе. Не ясно, почему появившиеся первыми ионы Fe^{2+} не осаждались непосредственно оставшимся H_2S.

FeS – очень устойчивое нерастворимое соединение даже в аэробных условиях, поэтому обратное окисление маловероятно. Однако FeS, возможно, легче растворяется на контакте с илом (Хогендийк, устное сообщение), чем в неорганической химической системе.

После нарушения стратификации в озере растворенный Fe^{2+} окисляется кислородом. Так как pH обычно выше 6,0, образующиеся ионы Fe^{3+} осаждаются в виде $Fe(OH)_3$, что представляет собой начальную стадию реакции [2]. Если присутствуют фосфаты, то они либо осаждаются в виде $FePO_4$, либо адсорбируются на $Fe(OH)_3$. Это различие не является чисто академическим, поскольку адсорбированный фосфор значительно охотнее вступает в обменные реакции, чем фосфор в составе $FePO_4$. (Вопрос о том, используют ли водоросли как источник фосфора $FePO_4$, который практически нерастворим, служит предметом дискуссии в последнем разделе этой главы.)

По системе фосфата железа многое уже сделано благодаря работам Эйнзеля [11 – 13], Оле [50, 51] и Мортимера [46, 47]. Оле [50, 51] показал, что фосфор, связанный с осадком $Fe(OH)_3$, легче растворяется с помощью H_2S, H_2CO_3 или $Ca(HCO_3)_2$, чем фосфат $FePO_4$. Эйнзель [13] представил адсорбцию фосфата на $Fe(OH)_3$ в виде изотермы адсорбции $C_d = KC_a^n$, где C_d – концентрация фосфора в воде, C_a – количество фосфата, адсорбированного на 1 мг $Fe(OH)_3$, а n

и K – константы. Количество $Fe(OH)_3$ в иле обычно неизвестно, и поэтому эту формулу нельзя применить на практике.

Мортимер [46, 47] детально исследовал взаимоотношения между железом и фосфатом в этих процессах в природных условиях. Он обнаружил, что окислительно-восстановительный потенциал ниже 0,2 V (обусловленный концентрацией кислорода 0,1 мг/л) коррелируется с присутствием железа в восстановленной форме и что этот окислительно-восстановительный потенциал характерен только для слоя "окисленного" ила, расположенного на глубине в несколько сантиметров ниже поверхности ил – вода. Мощность окисленной микрозоны определяется турбулентным перемещением приповерхностных осадков и вышележащие аэрируемые слои воды, а также восстановительной способностью самих осадков (и поэтому, вероятно, и продуктивностью озера или пруда в целом).

Горэм [22] и Эдвардс [10] показали, что глубина приповерхностного слоя ила с высоким окислительно-восстановительным потенциалом увеличилась при введении личинок *Chironomus reparius*. Поместив железные и медные провода вертикально в ил, Хейс и его сотрудники [26] получили некоторые данные о том, что истинная мощность окисленного слоя составляет всего лишь 1 мм или меньше. Они предположили, что резкий перегиб на кривой, приблизительно соответствующий глубине 1 см, обусловлен такими факторами, как течения, возбуждаемые ветром, присутствие сульфидов или падение окислительно-восстановительного потенциала в этом слое, вызванное электродом. Радиоавтографическими определениями установлено, что бóльшая часть сорбированного в иле фосфора приурочена, по-видимому, к слою мощностью меньше 1 мм.

Для научных и практических целей мы должны знать, что происходит с этим сорбированным фосфатом при восстановлении окисленной коры вследствие того, что вышележащие слои воды становятся анаэробными, или вследствие отложения нового слоя осадков на поверхности и появления анаэробных условий в нижнем слое ила, вызванных потребностью в кислороде для новых осадков. Кроме того, хотелось бы знать, в какой степени окисленная кора препятствует химическому и физическому движению молекул и ионов вверх и вниз. Некоторая информация по этому вопросу приведена в работе Фэра и др. [14], в которой описан процесс выноса железа из отложений, обусловленный, вероятно, восстановлением железа после удаления его из ила газовыми пузырьками (метан или водород?) или течением воды. Если нет движения в воде, то соединения закисного железа окисляются и образуют слой $Fe(OH)_3$, как это описано у Мортимера [48].

Убедительный аргумент против восстановления железа, приводящего к высвобождению фосфата в воду, можно найти в работе Томаса [68]. Он доказал, что $FePO_4$ в активированном иле не поступает в раствор во время анаэробной ферментации, и в качестве объяснения предположил низкую растворимость $Fe(PO_4)_2$ (вивианит). Если это справедливо, то причиной повышения концентрации фосфата в глубинных слоях гиполимниона может быть разложение органических соединений фосфатов. В период отсутствия стратификации в озере поступающие из этого источника свободные фосфаты затем вымываются при смешивании.

Система $Ca - CO_3 - PO_4$

Содержание кальция в природных жестких водах, видимо, влияет на концентрацию фосфора. Здесь возможны два варианта: а) осаждение $Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH$, или $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, вследствие очень низкого произведения растворимости этого соединения; б) соосаждение молекул фосфата вместе с осадком $CaCO_3$. Хефер [29] уделил значительное внимание проблеме осаждения фосфата кальция и представил полезную диаграмму для расчета количеств кальция и фосфата, которые могут сосуществовать в растворах с различными значениями pH. Результаты его экспериментов иногда согласуются с расчетными данными. Однако различия (см. табл. 6 в его статье) слишком велики, чтобы их игнорировать, но их можно объяснить, предполагая осаждение гидроксилапатита:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 \quad \text{или} \quad Ca_5(PO_4)_3(OH),$$

так как в условиях, приводящих к образованию фосфорита в природе, продуктом является не $Ca_3(PO_4)_2$, а гидроксилапатит. Это соединение формируется также в том случае, если в воде присутствует третичный фосфат кальция во взвешенном состоянии. Поэтому это соединение нельзя получить в чистом виде путем осаждения из раствора. Даже $CaHPO_4$ разлагается водой в соответствии с реакцией

$$7\,CaHPO_4 + H_2O \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + 2\,Ca(H_2PO_4)_2.$$

Дальнейшая информация приведена в работе Реми [58].

Было бы интересно узнать химический состав осадков, полученных в экспериментах Хефера, так как можно заключить, что кальций выпал в осадок в количествах намного больших, чем фосфат. Это свидетельствует о том, что образуются очень сложные осадки. В своих расчетах Хефер использовал $1 \cdot 10^{-25}$ как произведение растворимости $Ca_3(PO_4)_2$, причем он упоминает о еще более низких значе-

ниях. Но даже $1 \cdot 10^{-25}$ значительно меньше, чем можно рассчитать из растворимости $Ca_3(PO_4)_2$, которая равна 20 – 30 мг/л (Handbook of Chemistry and Physics). Это соответствует произведению растворимости от 10^{-20} до 10^{-21}.

Согласно Ван Везеру [70], в экспериментах по определению произведения растворимости установлены различия в 10^{11}. Огромная разница между этими цифрами может быть вызвана тем фактом, что $Ca_2(PO_4)_2$ образует в воде такие соединения, как гидроксилапатиты, или даже хлоридные и фторидные аналоги апатита [58]. Ларсен [39] высказал мнение, что растворимость гидроксилапатита зависит от его коллоидно-химических свойств, как это обнаружено Мэттсоном и др. [44]. По Мэттсону, гидроксилапатит ведет себя как амфотерный электролит с двойным электрическим слоем, который регулируется ионами карбоната и двуокиси углерода. Мы определили произведение растворимости "экологическим способом", путем смешения фосфата с растворами кальция и последующего увеличения pH. Исходя из измеренных концентраций кальция и фосфата после получения осадка, мы вычислили произведение растворимости, предполагая, что оставшиеся в растворе кальций и фосфат находились в "истинном" растворе. Результаты представлены в табл. 2, в которой приведены также для сравнения данные для двух озер. Ясно, что вода озера Тьеукемеер пересыщена фосфатом кальция.

Таблица 2

Растворимость фосфата кальция в неорганических растворах и в двух озерах[a]

	мкг Ca/л	мкг P/л	pH	P_1	P_2^a
Экспериментальные данные					
1	20,0	11,2	6,95	$1,2 \cdot 10^{-51}$	$6,8 \cdot 10^{-29}$
2	20,4	21,2	6,95	$8,4 \cdot 10^{-51}$	$2,6 \cdot 10^{-28}$
3	24,3	20,6	6,81	$4,9 \cdot 10^{-51}$	$2,1 \cdot 10^{-28}$
4	30,0	27,4	6,73	$8,9 \cdot 10^{-51}$	$3,3 \cdot 10^{-28}$
Лоосдрехце-плассен	50	0,015	8,0	$1,25 \cdot 10^{-53}$	$5,0 \cdot 10^{-32}$
Тьеукемеер	45	0,400	8,9	$7,3 \cdot 10^{-46}$	$2,0 \cdot 10^{-26}$

$$P_1 = [Ca^{2+}]^5 \cdot [PO_4^{3-}]^3 \cdot [OH^-].$$

$$P_2 = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

[a] Хотя P_1 – произведение растворимости, которое следует использовать, даны также величины P_2 для сравнения с литературными данными.

В статье Хефера, конечно, дается корреляция между содержанием $CaCO_3$ в иле и осаждением $Ca_3(PO_4)_2$, но здесь нет никаких доказательств в отношении предполагаемой реакции между $CaCO_3$ и ионами PO_4^{3-}. Баретт [4] также считает, что исчезновение из воды эпилимниона добавленного туда фосфора связано со щелочностью. Кроме того, мнение Хефера о том, что на тяжелых металлах не может происходить никакой адсорбции из-за высокой величины pH в прудах, не обязательно справедливо. Оле [50, 51] действительно показал, что PO_4^{3-}, сорбированный на $Fe(OH)_3$, мог удаляться вместе с растворами $Ca(HCO_3)_2$, что было упомянуто Хефером как объяснение отсутствия адсорбции. Однако в процессе ионного обмена в проточной или турбулентной системе продолжающееся возобновление раствора изменяет равновесие

$$Fe(OH)_3 \sim P \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H_3PO_4$$

вправо в результате постоянного удаления одного из продуктов реакции. Своим экспериментом Оле лишь доказал, что сорбция фосфата на $Fe(OH)_3$ меньше при pH 8,6, чем при pH 6,0, но это не означает отсутствия сорбции и при pH 8,6.

Мы уже продемонстрировали (Голтерман, неопубликовано), что осадки $CaCO_3$ могут адсорбировать ионы фосфата. Поместили 500 мг $CaCO_3$ в раствор, пропуская пузырьки CO_2 через суспензию. После добавления 1 мг/л PO_4–P мы позволили CO_2 улетучиться, что повысило pH до 8,4. После выпадения осадка было обнаружено, что фосфат также исчез из раствора. В контрольном опыте с той же концентрацией $CaCl_2$ вместо $Ca(HCO_3)_2$ при том же значении pH не было обнаружено никакого осаждения фосфата. Представляется вероятным, что осаждения такого типа могут играть важную роль в отложении фосфата в более глубоких озерах, например в Цюрихском.

ВЛИЯНИЕ ОБНОВЛЕНИЯ ВОДЫ НА СЕДИМЕНТАЦИЮ ФОСФАТА

Томас [69] исследовал концентрации фосфатов[1] в Цюрихском озере в трех слоях: 0 – 10, 10 – 20 и 20 – 36 м. Он отметил (фиг. 2) уменьшение количества PO_4–P в эпилимнионе от 100 т в январе до 10 т в летнее время. Исходя из этого уменьшения, а также из

[1] Так как Томас выражает концентрации PO_4 в миллиграммах на литр, автор использует эту единицу измерения для удобства сравнения с данными Томаса.

уменьшения в слое 10 – 20 м и увеличения в слое 20 – 36 м, Томас подсчитал, что в более глубинные слои воды из аллохтонных источников поступает 30 – 40 т PO_4. Таким образом, рост количества PO_4 в гиполимнионе на две трети происходит за счет верхних слоев. Уменьшение количества неорганического фосфата в верхнем слое обусловлено потреблением этого фосфата планктонными организмами. Так как их число тоже становится меньше с глубиной[1] (табл. 3), Томас полагает, что уменьшение количества фосфата в слое 0 – 10 м вызвано погружением клеток водорослей.

Таблица 3

Концентрация фосфата и кислорода в Цюрихском озере около Талвила 9 августа 1968 г. По неопубликованным данным Томаса[1]

Глубина, м	PO_4^{3-}	$(PO_4)_{общ}$	O_2
0,3	<0,01	0,05	11
10	0,01	0,05	7
20	0,21	0,26	6
40	0,27	0,28	8
60	0,29	0,33	8,8
80	0,31	0,34	8,5
100	0,33	0,35	8,1
120	0,42	0,45	6
130	0,45	0,5	3,5
136	0,75	0,95	0,7

[1]Концентрация неорганического и общего фосфата выражена в мг/л PO_4; концентрация кислорода – в мг/л.

Помимо погружения органически связанных фосфатов, мы должны учитывать также осаждение неорганических соединений. В случае Цюрихского озера это – соосаждение фосфата на $CaCO_3$ или даже осаждение гидроксилапатита $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (см. предыдущий раздел). Из данных Томаса [69] ясно, что $CaCO_3$ осаждается таким образом, что соосаждение (см. стр. 568) вполне возможно. Но в этих условиях (например, $[Ca^{2+}] = 40$ мг/л, $[PO_4] = 0{,}3$ мг/л, pH 7,6) (Томас, устное сообщение) ионное произведение $[Ca]^5 \cdot [PO_4^{3-}]^3 \cdot [OH] = 2{,}7 \cdot 10^{-53}$

[1]Автор высоко ценит используемые им здесь неопубликованные наблюдения профессора Томаса. Он надеется, что профессор сможет опубликовать все эти данные с тем, чтобы это огромное количество полезной научной информации было доступно для всех лимнологов.

близко произведению растворимости гидроксилапатита (см. стр. 568). Далее, если pH возрастает до 8 (например, вследствие фотосинтеза в течение дня), ионное произведение станет равным 10^{-51} и озеро будет насыщено гидроксилапатитом. Поэтому можно даже учитывать вероятность осаждения этого соединения. Так как экспериментальных полевых данных мало, то вопрос о значении такой седиментации фосфатов мы оставляем открытым.

Кроме седиментации, следует учитывать также вымывание фосфата. Волленвейдер [71] дает формулу расчета баланса вещества для озер, в которых происходят и седиментация, и вымывание. Он предположил, что седиментация есть результат мономолекулярной реакции. Так как фосфат может осаждаться вследствие погружения клеток водорослей или фосфатов железа или кальция, то упрощение Волленвейдера здесь нельзя применить. Если погружение клеток водорослей было бы главной причиной седиментации, можно было бы ожидать наличие максимального количества фосфата, например, на глубине 20 или 40 м. Этого нельзя найти ни в данных табл. 3, ни в любом из неопубликованных профилей Томаса. Поэтому мы вычислили время, ($T_{1/2}$), в течение которого концентрация уменьшилась бы на 50%, используя формулу Биффи для расчета баланса вещества [71]:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{a}{b}x - c\,. \qquad (1а)$$

Подставляя $t = T_{1/2}$ для $x = \frac{1}{2}x_0$, можно написать

$$\ln\frac{a x_0 - bc}{\frac{1}{2}a x_0 - bc} = \frac{a}{b}T_{1/2}\,, \qquad (1б)$$

где a – поток воды, проходящий в день ($6{,}3\cdot 10^6$ м^3); b – объем воды в озере ($3{,}4\cdot 10^9$ м^3) или объем эпилимниона ($0{,}7\cdot 10^9$ м^3); c – дневной привнос (120 или 420 кг в сутки); x_0 – количество PO_4 на 1 января (в эпилимнионе 10^5 кг; всего в озере $7\cdot 10^5$ кг) (см. Томас [69]); $T_{1/2}$ – время, в течение которого концентрация фосфата уменьшается на 50%.

Волленвейдер [71] использовал в своих расчетах коэффициент восполнения R_pC для всего озера. Так как необходимо вычислить время $T_{1/2}$ на протяжении периода с зимы до лета, то, кроме R_pC для всего озера, мы использовали также частичный коэффициент R_pC, потому что поступающая в Верхнее Цюрихское озеро вода протекает только через эпилимнион. Более того, мы рассчитали $T_{1/2}$ для ежегодного поступления 120 кг фосфата в сутки (привнос только из

Верхнего Цюрихского озера), а также для поступления 420 кг/сут (120 кг, как в первом случае, плюс 300 кг за счет сточных вод). Это составляет 40% от 750 кг PO_4 – ежедневного поступления за счет сточных вод, по данным Томаса [69].

40% общего поступления за счет сточных вод взято по той причине, что это самый высокий процент, когда $\frac{1}{2}ax_0 - bc$ все еще больше чем 10% от $\frac{1}{2}ax_0$ [см. (1б)]. Если же bc возрастает еще больше и становится равным $\frac{1}{2}ax_0$, то формула более не применима, и вместо выноса следует ожидать увеличения количества фосфата. Это свидетельствует о том, что значительная часть фосфата сточных вод поступает в гиполимнион без потребления его водорослями.

Мы определили следующие значения $T_{1/2}$:

Поступление PO_4	120 кг/сут	420 кг/сут
Поступление во все озеро	420 сут	800 сут
Поступление в эпилимнион	90 сут	300 сут

Допуская, что поток воды проходил только через эпилимнион и что ежедневное поступление составляло 120 кг, мы определили $T_{1/2}$ = 90 сут, что не очень расходится с данными Томаса [69] (фиг. 2). Вывод сводится к тому, что уменьшение количества фосфата в слое 0 – 10 м частично обусловлено его вымыванием. Но, поскольку нет достоверных данных о том, проходит ли привносимая вода только через эпилимнион или нет, невозможно дать точные расчеты процессов вымывания и седиментации. Поэтому нам представляется, что в своих расчетах баланса Цюрихского озера Волленвейдер недооценил роль этих факторов. Несколько исследователей пытались решить проблему седиментации путем отбора погружающегося материала в полевых условиях. Однако главная трудность заключалась в том, что используемые до сих пор ловушки повышали степень седиментации из-за уменьшения турбулентности воды около них. Кроме того, живые организмы, попавшие в ловушку, могут погибать и перевариваться бактериями. Они выделяют фосфат в воду или забирают его из воды в зависимости от отношений C: N: P в их субстрате. Даже погибшие организмы претерпевают такие изменения. Если же в ловушку добавить бактерициды или подобные им вещества, то они могут погубить живые водоросли и увеличить минерализацию.

Эти трудности были отмечены, например, Клеерекопером [38], который отобрал погружающийся материал с помощью седиментационного прибора в озере Лаузон [37]. Хотя в отобранном материале установлен высокий процент минерализации, содержание фосфата бы-

ло весьма высоким. Похоже, что это обусловлено ростом бактерий в седиментационной ловушке или осаждением $FePO_4$, что вполне вероятно, судя по очень высокому содержанию железа в отобранном материале и высокому его содержанию в озере Лаузон.

Поэтому анализы валовых содержаний фосфатов из этих ловушек ненадежны. До сих пор не было предпринято никаких попыток фракционировать эти фосфаты в ловушках, как это описано на стр. 568. Подобный анализ дал бы полезную информацию.

АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ФОСФАТА ОСАДКАМИ И ПРОЦЕССЫ ОБМЕНА[1]

Большая часть осадков озер способна адсорбировать значительные количества фосфата из воды, тогда как десорбция происходит в случае, если падает концентрация фосфата в воде.

Значение $Fe(OH)_3$ как адсорбента уже описано при рассмотрении системы $Fe-PO_4-S$. Адсорбция определяется значениями pH, eH и концентрацией ионов, таких, как HCO_3^- в системе.

Таблица 4

Влияние pH на адсорбцию ионов хлорида, сульфата и фосфата в мвал/100 г в глинистой фракции двух типов почв [63]

Глина Найп (преимущественно каолинит)				Глина Шарки (преимущественно монтмориллонит)		
pH	Cl	SO_4	PO_4	pH	Cl	PO_4
7,2	0,0	0,0	31,2	6,8	0,0	22
6,7	0,3	2,0	41,2	5,6	0,0	36,5
6,1	1,1	5,5	46,5	4,0	0,05	47,4
5,8	2.4	7,1	50,8	3,2	0,1	64,0
5,0	4,4	10,5	66,1	3,0	0,1	73,5
4,0	6,0	—	88,2	2,8	0,4	100
$SiO_4 < PO_4 \ll SO_4 < Cl \sim NO_3$						

Другая система адсорбции и десорбции связана с глинистыми минералами, такими, как каолинит и чаще монтмориллонит. Эта система также зависит от величины pH, и в табл. 4 показаны взаимоотношения между pH и связующей способностью различных анионов с этими двумя типами глин.

[1] Под процессами обмена здесь подразумевается обмен между двумя изотопами (например, ^{31}P с ^{32}P).

Из таблицы ясно, что возрастание кислотности анаэробного гиполимниона приводит к увеличению адсорбции ионов PO_4 на монтмориллоните, что противоречит обычным данным, характерным для гиполимниона. Хотя ионы SO_4 адсорбируются значительно меньше, чем ионы PO_4, так как последние обычно присутствуют в природных водах в концентрациях, приблизительно в 1000 раз более высоких, чем ионы SO_4, не следует пренебрегать влиянием ионов SO_4. Беар (1964 г.) недавно подытожил информацию о механизме сорбции фосфата глинами. В отличие от Cl^- и NO_3^- ион PO_4^{3-} в нормальных озерах может быть связан с глиной при любых значениях pH. Но адсорбция в значительной степени зависит от типа глинистых минералов, содержания гидроокислов и органического материала. Механизм сорбции глинами может выражаться в обмене с другими ионами, предпочтительно с ионами OH^-, например $ROH_2 + OH^- + H_2PO_4^- \rightleftarrows ROH_2^+ + H_2PO_4^- + OH^-$. $H_2PO_4^-$, абсорбированный таким путем, называется салоидно-связанным. Это происходит преимущественно ниже эквиионной точки. Количественно, вероятно, может быть более важной связь ионов фосфата в виде структурной недиффундирующей единицы при смещении решетки OH. Этим типом связи можно объяснить сильное смещение ионов фосфата, вызываемое щелочами. Такой тип связи независим от эквиионной точки, поэтому могут быть связаны $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}. Третьим случаем может быть растяжение решетки глинистых минералов при сорбции фосфата на ребрах кремниевого тетраэдра. После адсорбции ^{32}P на этих ребрах была обнаружена радиоактивность (Хендрикс, 1944). И наконец, сорбция фосфата глинами, возможно, происходит посредством образования комплексов глина – гумусовые кислоты – фосфат.

Влияние солей на почвенную глину интенсивно изучается почвоведами. Однако следует иметь в виду, что глина в постоянном контакте с водой озера образует довольно стабильную систему, в которой изменения в содержании солей могут происходить, но остаются относительно небольшими. Кроме того, нужно отдавать отчет в том, что глина в почвах подвержена процессам выветривания и старения, которые в системе глина – озерная вода, вероятно, прекращаются. Поэтому в решетчатой структуре подводной почвы происходит меньше изменений. Ларсен и Виддоусон [40] показали, что в контакте с глинистым илом отношение растворимости фосфата к количеству изотопно обменного фосфата понизилось в течение 5 мес, по крайней мере, в то время, когда почва находилась в воде в виде суспензии. Поскольку эти процессы старения еще недостаточно изучены, резуль-

таты исследований сорбции фосфата глинами должны использоваться с большой осторожностью.

Мюллер и Тютц [49] показали, что в озере Констанс содержание фосфора в осадках зависит прежде всего от размера частиц и возрастает с увеличением количества глины. В притоках, где происходит привнос сточных вод, установлено более высокое содержание фосфата, обусловленное сорбцией фосфата глинистами минералами. Хотя эти данные могут быть различными для разных озер, они могут оказаться весьма ценными для более ясного понимания проблемы баланса фосфора.

Количественные исследования осадков в целом выполнены Хартером [24] и Вильямсом и др. [75]. Хартер обнаружил, что от 50 до 100% всего количества фосфата, адсорбированного на иле, восстановлено в NH_4F("$AlPO_4$")- $NaOH(FePO_4)$-экстрактах, причем интенсивность восстановления уменьшается с увеличением добавок фосфата. Поскольку не установлено ни одного из адсорбированных фосфатов в форме, извлекаемой с помощью H_2SO_4 (фосфат кальция), то было сделано предположение, что оставшийся фосфат вошел в состав организмов.

Так как весь фосфат, извлекаемый с помощью NaOH, встречался, по-видимому, только в виде фосфата железа, то NH_4F, вероятно, экстрагировал фосфат, связанный двумя различными способами. Хартер предположил, что, кроме $AlPO_4$, присутствовал более свободно связанный фосфат, извлекаемый также путем последующей обработки водой. Хартер не уточнил, что представлял собой этот свободно связанный фосфат, хотя он рассмотрел его биологическое значение в эвтрофикации.

Вильямс и др. [75] сравнили неизвестковистые и известковистые осадки из восьми озер Висконсина. Они показали, что почвы с $CaCO_3$ обладают более низкой способностью к связыванию фосфатов, чем почвы без $CaCO_3$. Вероятно, это означает, что $CaCO_3$ может соосаждать ионы фосфата в процессе их формирования (как это было отмечено ранее), но он не обладает обменными свойствами после сформирования. Вильямс и др. [75] установили существование тесных взаимоотношений между способностью осадков адсорбировать и удерживать добавки неорганического фосфата и уровнями валового и неорганического фосфата, которые накопились в осадках. Они предположили, что способность осадков к удержанию фосфора является важным фактором, определяющим уровни фосфата, который аккумулируется в озерных осадках в природных условиях. Это положение, по-видимому,

противоречит механизму адсорбции, который можно представить изотермой адсорбции. Так как они не фракционировали ни фосфат в осадках, ни адсорбированный фосфат, этот принцип не следует применять слишком легко по отношению к другим осадкам.

Результаты, подобные данным Вильямса и др. [75], получены Шуклой и др. [66], которые также установили меньшую сорбцию фосфата известковистым материалом. Кроме того, они показали, что количество экстрагируемого оксалатом железа представляет собой лучший критерий, объясняющий сорбцию фосфата известковистыми и неизвестковистыми осадками, но, помимо формирования кальциевого оксалата, Шукла и др. не изучали других механизмов. Они предположили, что гидроокись железа наряду с небольшим количеством органического материала, Al_2O_3 и ассоциированного $Si(OH)_4$ является, по-видимому, главным компонентом, обусловливающим сорбцию неорганических фосфатов почвами обоих типов.

Ливингстон и Бойкин [41] изучали фосфор в осадке озера Линсли-Понд и предположили, что большое количество фосфата сорбировано минеральном материале сапропелей. Минеральная часть этого материала не была представлена апатитом, потому что он нерастворим в кислотах. В своем интересном обсуждении они отметили, что высокая связующая способность озерного ила в отношении фосфора коррелируется с высоким содержанием в нем минеральной составляющей. Было бы очень интересно сравнить сорбционную способность сапропели и минерального материала как функцию концентрации фосфора в вышележащих слоях воды.

Макферсон и его сотрудники [43] исследовали влияние pH на адсорбцию фосфата на образцах сухого ила, отобранных из восьми озер с различной степенью продуктивности. Результаты были сравнены с аналогичными опытами при использовании золы этих илов. Методика заключалась во взбалтывании пробы ила или золы в дистиллированной воде в сосуде с приспособлением для определения pH и в измерении количества фосфата, высвобождаемого в воду. Как в иле, так и в золе были установлены максимальные величины адсорбции при pH 5–7, причем из золы высвобождалось больше фосфата, чем из сухого ила. Так, органическая часть ила, по-видимому, обусловливала умеренное высвобождение фосфата при крайних значениях этого интервала pH. Это подтвердилось при взбалтывании ила в растворе, содержащем 1,0 мг/л фосфата. Однако по этим данным невозможно установить, вызваны ли замеренные изменения в сорбционной реакции влиянием pH среды или изменением ионной силы. Более высокая

активность золы по сравнению с илом в целом может быть вызвана активационным эффектом, обусловленным нагреванием. Они также рассмотрели существование аналогий между влиянием pH на изученную ими золу озерного ила и влиянием pH на бентонит, землю Фуллера, гидроокись железа, отмеченную другими исследователями. Нет уверенности в том, что высушивание ила не влияет на его обменную способность. Например, мы обнаружили различия в связующей способности сухой и несухой гидроокиси железа в отношении фосфата.

Более детальные данные по механизму адсорбции можно получить при использовании радиоактивного фосфора, но в этих экспериментах, однако, всегда можно обнаружить быстрый обмен между ^{31}P и ^{32}P. Этот обмен, который следует отличать от процессов сорбции, может дать некоторую информацию о природе присутствующих фосфорных соединений, но не о количестве захороненного в иле фосфора. В литературе не всегда делают четкое разграничение между обменным процессом

$$X^{31}PO_4 + {}^{32}PO_4^{3-} \rightleftarrows X^{32}PO_4 + {}^{31}PO_4^{3-}$$

и сорбционным процессом

$$X(Y)_3 + PO_4^{3-} \rightleftarrows XPO_4 + 3Y^-.$$

Примером работы с радиоактивным фосфором может служить исследование, проведенное Хейсом и др. [25], которые поместили $KH_2^{32}PO_4$ в озеро и смогли продемонстрировать существование оборота фосфата между водой и осадками.

Распределение ^{32}P между илом и водой было изучено Хейсом и Филлипсом [27], которые, во-первых, обнаружили, что в природных кернах, отобранных пробоотборником Дженкина, в искусственных кернах и в бутылке, в которой взвесь поверхностного ила была уплотнена центрифугированием, характер и степень равновесности фосфора одинаковы. Это свидетельствует о том, что слоистость имела относительно небольшое значение. Во-вторых, они установили, что в отсутствие добавок антибиотиков количество остающегося в воде равновесного ^{32}P больше, чем в случае добавления антибиотиков. Кроме этих объяснений, данных Хейсом и Филлипсом, возможно также, что сами антибиотики влияют на сорбционную систему.

Они определили, что время оборота для бактерий или фитопланктона составляет 5 мин (что подтверждает результаты Коффина и др. [8]), для воды всего озера – 1 нед, для ила в бутылке – половину недели (2 недели без бактерий) и для природных озерных осадков – 1 мес

(включая донные растения). Зоопланктон неспособен использовать фосфор, пока бактерии не свяжут его в органическую форму, поэтому для зоопланктона время оборота равно 1 сут.

Помрой и др. [57] изучали обмен ^{32}P между кернами и суспензией осадков, содержащих каолинит и монтмориллонит в качестве главных глинистых минералов. Они установили двухступенчатый ионный обмен между глинистыми минералами и фосфатом, содержащимся в воде, а также обмен между микроорганизмами и водой. Последний, по-видимому, незначителен для ненарушенных осадков, но он уравнивает неорганические процессы в осадках, находящихся в суспензии. Они не отметили, содержат ли эти отложения осадки карбоната кальция или фосфата кальция.

Серруя [65] предположил, что в осадках озера Киннерет некоторое количество фосфата адсорбировано на монтмориллоните и что он индифферентен в отношении Eh (степени восстановления). Неясно, подвержен ли этот фосфат обмену. Если он действительно не зависит от Eh, то только изменение pH могло бы вызвать высвобождение либо связывание фосфата.

Олсен [53, 54] провел эксперименты с радиоактивным фосфором в озерных осадках. Он различал процессы обмена и сорбции, но его работе не было оказано того внимания, которого она заслуживает. Он использовал крупнозернистый осадок с глубины 3 м и мелкозернистый глубоководный осадок, причем оба осадка находились в восстановленном и окисленном состоянии. Им установлено, что взаимоотношения между фосфором в воде и в осадке в окислительных и восстановительных условиях можно выразить одной и той же математической формулой, хотя и с оговорками в случае с фосфатом, высвобождаемым из восстановленных осадков. Эти взаимоотношения выражены гиперболической функцией в форме

$$b = K_b \cdot C^{-V_b},$$

где b – количество подверженного обмену фосфора на 1 г сухого вещества, K_b и V_b – константы, а C – концентрация фосфора в растворе. Дополнительное количество этого подверженного обмену фосфора к чистому адсорбированному a дает валовое количество адсорбированного фосфора A, которое Олсен выразил изотермой адсорбции Фрейндлиха

$$A = K \cdot C^{V}.$$

Полная математическая формула количества чистого адсорбированного фосфора, поддающегося непосредственному измерению,

дана Олсеном в виде

$$a = A - b = K \cdot C^{V} - K_b \cdot C^{-V_b}.$$

Олсен показал, что фосфорный обмен представляет собой очень быстрый процесс и что после поглощения водорослями фосфора, содержащегося в воде, происходит высвобождение фосфора из осадков. Это высвобождение характеризуется различными константами для окисленных и восстановленных осадков. В окисленном состоянии осадок способен к обмену и адсорбции большего количества фосфора, чем в восстановленном. Это другая причина для исследования Eh мелководных озерных илов. В восстановленном состоянии осадок более глубинных слоев воды не сорбирует фосфор (и поэтому он только лишь высвобождает его), в случае если концентрация фосфора в воде ниже относительно высокого значения 2 мг/л.

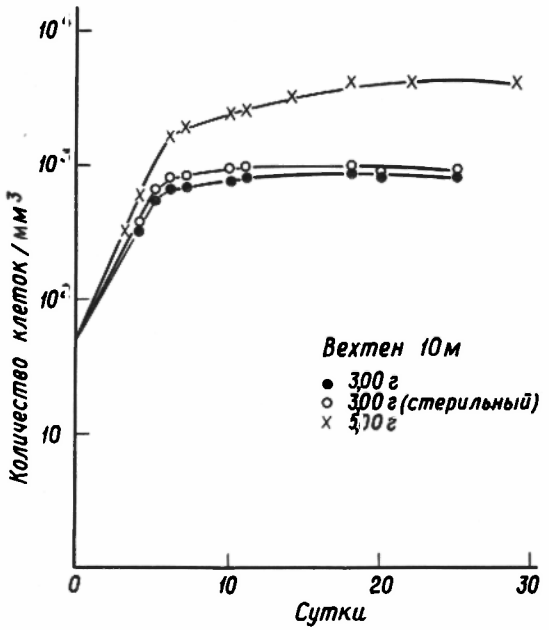
Было бы интересно знать, связано ли разное поведение фосфора в восстановленных глубоководных осадках с окислительно-восстановительным потенциалом и метаболизмом железа. Может случиться, что восстановленный глубоководный осадок потерял все свое активное железо и что сорбция фосфора из растворов, содержащих более, 2 мг/л фосфора, происходит в результате действия различных процессов, например осаждения с помощью кальция.

До настоящего времени выполнено очень мало экспериментов с радиоактивным фосфором в озерах. Хатчинсон и Боуэн [32] установили существование перемещения фосфатов из эпилимниона в гиполимнион и в ил. Последний регенерировался довольно быстро и снова поступал в свободную воду. Фосфаты, вероятно, в виде $FePO_4$ осаждались только в окисленной зоне. Хатчинсон и Боуэн полагают, что погружающийся фитопланктон выполняет роль транспортирующих фосфаты агентов. Относительно возможной роли зоопланктона информация отсутствует. Из этих данных вычислено, что вероятное время оборота планктонных фосфатов составляет более 3 нед.

ОБМЕН В МЕЛКОВОДНЫХ ОЗЕРАХ; ДОСТУПНОСТЬ ФОСФАТОВ В ИЛЕ

Представляется вероятным, что процессы осаждения и обменные реакции, подобные установленым для более глубоких озер, существуют и в мелководных озерах. Однако в них обычно происходит более энергичное перемешивание водного столба по сравнению с более глубокими озерами таким образом, что нерастворимые фосфаты механически транспортируются из осадков в трофогенный слой. Поэтому

следует рассмотреть вопрос о доступности этих фосфатов для метаболизма. Армстронг и Харви [3] отметили, что обедненная фосфором диатомовая водоросль растет в воде, содержащей $FePO_4$, но этот рост, вероятно, происходит после гидролиза $FePO_4$ в морской воде, так как они продемонстрировали существование соответствующего падения pH от 8 до 7, при котором процесс останавливается. Голтерман и его сотрудники [21] показали, что $FePO_4$ может использоваться полностью как источник фосфата в среде, содержащей достаточное количество $NaHCO_3$, которое удерживает pH на уровне около 8. Скорость роста меньше, чем в случае использования такого же количества KH_2PO_4 (1000 мкг PO_4–P/л). Наблюдаемая скорость роста на $FePO_4$ равна скорости при более низкой концентрации KH_2PO_4.



Фиг. 3. Рост клеток *Scenedesmus* в культурных растворах, в которых озерные осадки являются единственным источником фосфата [21].

(100 мкг/л), которая поэтому названа "кажущейся" концентрацией PO_4–P. Далее они показали, что гидроксилапатит можно использовать только на одну треть и что скорость роста эквивалентна 35 мкг/л концентрации PO_4–P в фосфате KH_2PO_4, и, таким образом, эта скорость ниже, чем при использовании $FePO_4$.

Ил можно было бы также использовать в качестве источника получения фосфатов (фиг. 3). Из полученных кривых можно определить процентное содержание используемого илового фосфата и "кажущуюся" концентрацию фосфата в фосфатном иле. Хотя различные формы кривых роста для различных проб ила дают интересные отправные точки для дальнейших исследований и углубления в химию системы ил – фосфат, полученные результаты все еще слишком предварительны для того, чтобы их здесь обсуждать.

Здесь следует отметить, что возрастание количества клеточного фосфата эквивалентно уменьшению суммы фосфата железа и фосфата кальция, тогда как органические фосфаты не использовались. Так как фосфаты железа использовались не полностью, то, по-видимому, существует биологическое различие между иловым и "химически неорганическим" фосфатом железа, помимо уже упоминавшихся химических различий.

Фитцджеральд [15], который работал с илом из озер Уингра и Мендота, не смог установить рост *Selenastrum capricornutum* на иловых фосфатах. Он определил лишь незначительный рост *Cladophora* на иле с глубины 18 м в озере Мендота. В двух других испытанных разновидностях ила водоросли не росли совсем Фитцджеральд полагал, что доступность фосфата из илов, подвергнутых эксперименту со *Scenedesmus* Голтерманом и др. [21], должна быть обусловлена либо различиями в методике эксперимента, либо особыми свойствами проб ила. Так как Фитцджеральд не фракционировал иловые фосфаты, то об этих свойствах ничего не известно. Однако предположение о влиянии различий в методике эксперимента, безусловно, верно. Голтерман и др. [21] также не смогли бы обнаружить рост *Scenedesmus*, если бы проба ила была помещена в диализную трубку а не перемешивалась при пропускании через раствор культуры. Между водорослевой клеткой и частицей фосфата, вероятно, необходим контакт. Возможно также, что диффузия через диализную трубку столь медленна, что фосфаты сорбируются илом прежде, чем они успевают диффундировать в трубку. Фитцджеральд установил сорбцию 0,05 мг PO_4–P в 0,4 г ила, которая понижает, по-видимому, свободную концентрацию PO_4–P так сильно, что диффузия сходит на нет. Это не случилось в контролируемом эксперименте, когда фосфат был помещен в трубку без ила, так что диффузия и рост могли происходить в этих колбах.

Вентц и Ли [72, 73] работающие с озерными кернами осадочных фосфатов, определили термин "доступный фосфат" в соответствии

с сельскохозяйственной терминологией как фосфат, извлекаемый с помощью разбавленных $HCl–H_2SO_4$. Экстрагируемый с помощью этой методики $FePO_4$ растворим только на 4,4%, что означает, что они использовали слово "доступный" не в смысле "доступный для водорослей". Может оказаться, что укорененные растения в отличие от водорослей потребляют другие фосфаты. При применении этой методики также удаляются сорбированные фосфаты и апатиты из осадков. Кроме того, они обнаружили, что скорость отложения доступного фосфата в озере Мендота [73] была постоянной в суглинке и соответственно возрастала при переходе от суглинка к илу, достигая максимума приблизительно на глубине 30 см. Доступный фосфат ассоциировался с $CaCO_3$-частью осадков. Корреляция с кластическим материалом и железом, по-видимому, была одинаковой, если не лучшей, по сравнению с корреляцией с $CaCO_3$ в некоторых слоях осадков. Авторы рассматривают возможные взаимоотношения наблюдаемых изменений с историей эвтрофикации озера Мендота.

Очень мало известно о превращениях различных соединений фосфата в осадках на протяжении длительных периодов времени. Хайнс и Грейб [33] показали, что если фосфат высвобождается в более глубоких слоях в виде растворимого неорганического фосфата, то он может перемещаться вверх в течение не очень длительного промежутка времени и необязательно будет захвачен осадками. В пробах ила, которые содержатся в нашей лаборатории при 4 °С в течение года, не обнаружено значительных изменений в составе фосфата.

Дополнения, внесенные в корректуре. Недавно О'Мелия [76] опубликовал статью, в которой предложил модель для подтока фосфатов в стратифицированных озерах с формулой для баланса фосфата и диффузии из гиполимниона в эпилимнион. Для седиментации фосфата используется единый (ежегодный) коэффициент, что вряд ли обосновано. Например, в Женевском озере произошло внезапное понижение концентрации фосфата после того, как концентрация достигла значения около 180 мкг/л в мае 1970 г. [77]. Тот факт, что осадок образовался после того, как было превышено произведение растворимости гидроксилапатита, свидетельствует о том, что осаждался гидроксилапатит, а не адсорбировался фосфат на $CaCO_3$ (см. стр. 568).

В недавней работе Голтерман [78] рассмотрел более детально глину в качестве адсорбента фосфата и доступность фосфатов глин для роста водорослей. Он установил признаки того, что доступный фосфат можно экстрагировать из осадка с помощью 0,01 М раствора нитрилотриуксусной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ambühl H.*, "Die neueste Entwicklung des Vierwaldstattersees (Lake of Lucerne)", Verh. Int. Verein. Limnol., **17**, 219 – 230, 1969.
2. Annual Report of the Limnological Institute, Nieuwersluis, over the year 1969, Verh. Kon. Nedl. Akad. Wet., Afd. Natuurkd., 2e Reeks, dl **59**, 3, 66 – 78, 1970.
3. *Armstrong F.A.J., Harvey H.W.*, "The Cycle of Phosphorus in the Waters of the English Channel", J. Mar. Biol. Assoc., N.S., **29**, 145 – 162, 1951.
4. *Barett P.H.*, "Relationship between Alaklinity and Adsorption and Regeneration of added Phosphorus in Fertilized Trout Lakes", Trans. Am. Fish. Soc., **82**, 78 – 90, 1953.
5. *Blösch*, unpublished, cited in Gächter, [18].
6. *Brumskill G.J.*, "Fayetteville Green Lake, New York, II. Principitation and Sedimentation of Calcite in a Meromectic Lake with Laminated Sediments", Limnol. Oceanogr., **14**, 6, 830 – 847, 1969.
7. Chemistry of the Soil, 2nd. ed., *Bear F.E.*, Ed., Reinhold, New York, 1964.
8. *Coffin C.C., Hayes F.R., Jodrey L.H., Whiteway S.G.*, "Exchange of Material in a Lake as Studied by the Addition of Radioactive Phosphorus", Can. J. Res., Sect. D, **27**, 207 – 222, 1949.
9. *Delfino J.J., Bortleson G.C., Lee G.F.*, "Disribution of Mn, Fe, P, Mg, K, Na, and Ca in the Surface Sediments of Lake Mendota, Wisconsin", Environ. Sci. Technol., **3**, 1189 – 1192, 1969.
10. *Edwards R.W.*, "The Effect of Larvae of Chironomus riparius Meigen on the Redox Potentials of Settled Activated Sludge", Ann. Appl. Biol., **46**, 3, 457 – 464, 1958.
11. *Einsele W.*, "Über die Beziehungen des Eisenkreslaufs zum Phosphatkreislauf im eutropen See", Arch. Hydrobiol., **29**, 664 – 686, 1936.
12. *Einsele W.*, "Physikalisch-chemische Betrachtungen einiger Probleme des limnischen Mangan- und Eisenkreislaufs", Verh. Int. Verein, Limnol., **5**, 3, 69 – 84, 1937.
13. *Einsele W.*, "Über chemische und kolloidchemische Vorgänge in Eisen-Phosphat Systemen unter limnochemischen und limnogeologischen Gesichtspunkten", Arch. Hydrobiol., **33**, 361 – 387, 1938.
14. *Fair G.M., Moore E.W., Thomas H.A.*, "The Natural Purification of River Muds and Pollutional Sedimenst", Sewage Works J., **13**, 2, 270 – 307, 1941.
15. *Fitzgerald G.P.*, "Aerobic Lake Muds for the Removal of phosphorus from Lake Waters, Limnol. Oceanogr., **15**, 4, 550 – 555, 1970.
16. *Frink C.R.*, "Fractionation of Phosphorus in Lake Sediments, Analytical Evaluation", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **33**, 326 – 328, 1969.
17. *Frink C.R.*, "Chemical and Mineralogical Characteristics of Eutrophic Sediments", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **33**, 3, 369 – 372, 1969.
18. *Gächter R.*, "Phosphorhaushalt und planktische Primärproduktion im Vierwaldstättersee (Horwer Bucht), Schweiz. Z. Hydrol., **30**, 1, 1 – 66, 1968.
19. *Golterman H.L.*, "Studies on the Cycle of Elements in Freshwater", Acta Bot. Neerl., **9**, 51 1 – 58, 1960.
20. *Golterman H.L.*, "Influence of the Mud on the Chemistry of Water in Relation to Productivity", in *Golterman H.L., Clymo R.S.*, Proceedings of an

I.B.P. Symposium Held in Amsterdam and Nieuwersluis, 10 – 16 October, 1966, "Chemical Environment in the Aquatic Habitat", 297 – 313, 1967.
21. *Golterman H.L., Bakels C.C., Jakobs-Moglin J.*, "Availability of Mud Phosphates for the Growth of Algae", Verh. Int. Verein. Limnol., **17**, 467 – 479, 1969.
22. *Gorham E.*, "Observations on the Formation and Breakdown of the Oxidized Microzone at the Mud Surface in Lakes", Limnol. Oceanogr., **3**, 3, 291 – 298, 1958.
23. Handbook of Chemistry and Physics, a ready reference book of chemical and Physical data, 45th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1964 – 1965.
24. *Harter R.D.*, "Adsorption of Phosphorus by Lake Sediment", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **32**, 514 – 518, 1968.
25. *Hayes F.R., McCarter J.A., Cameron M.L., Livingstone D.A.*, "On the Kinetics of Phosphorus Exchange in Lake", J. Ecol., **40**, 1, 202 – 216, 1952.
26. *Hayes F.R., Reid B.L., Cameron M.L.*, "Lake Water and Sediment, II. Oxidation-Reduction Relations at the Mud-Water Interface", Limnol. Oceanogr., **3**, 3, 308 – 317, 1958.
27. *Hayes F.R., Phillips J.E.*, "Lake Water and Sediment, IV. Radiophosphorus Equilibrium with Mud, Plants, and Bactria under Oxidized and Reduced Conditions", Limnol. Oceanogr., **3**, 4, 459 – 475, 1958.
28. *Hendricks S.B.*, Base Exchange of the Clay Mineral Montmorillonite for Organic Cations and Its Dependence upon Adsorption Due to van der Waals Forces, J. Phys. Chem., **45**, 65, 1941.
29. *Hepher B.*, "On the Dynamics of Phosphorus Added to Fish Ponds in Israel", Limnol. Oceanogr., **3**, 84 – 100, 1958.
30. *Heron J.*, "The Seasonal Variation of Phosphate, Silicate, and Nitrate in Waters of the English Lake District", Limnol. Oceanogr., **6**, 338 – 346, 1961.
31. *Hutchinson G.E., Wollack A.*, "Studies on Connecticut Lake Sediments, II. Chemical Analyses of a Core from Linsley Pond, North Branford", Am. J. Sci., **238**, 7, 493 – 517, 1940.
32. *Hutchinson G.E., Bowen V.T.*, "Limnological Studies in Connecticut, IX. A Quantitative Radiochemical Study of the Phosphorus Cycle in Linsley Pond", Ecol., **31**, 194 – 203, 1950.
33. *Hynes H.B.N., Greib B.J.*, "Movement of Phosphate and Other Ions from and through Lake Muds", J. Fish. Res. Board Can., **27**, 4, 653 – 668, 1970.
34. *Jackson M.L.*, Soil Chemical Analysis, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 498, 1958.
35. *Ketchum B.H.*, "Regeneration of Nutrients by Zooplankton", Rapport P.-V. Reun. Cons. Perm. Int. Explor. Mer, **153**, 142 – 147, 1962.
36. *Ketchum B.H., Corwin N.*, "The Cycle of Phosphorus in a Plankton Bloom in the Gulf of Maine", Limnol. Oceanogr., Suppl., **10**, R148 – R161, 1965.
37. *Kleerekoper H.*, "A New Apparatus for the Study of Sedimentation in Lakes", Can. J. Zool., **30**, 185 – 190, 1952.
38. *Kleerekoper H.*, "The Mineralization of Plankton", J. Fish. Res. Board Can., **10**, 5, 283 – 291, 1953.
39. *Larsen S.*, "Solubility of Hydroxyapatite", Nature, **212**, 5062, 605, 1966.

40. *Larsen S., Widdowson A.E.*, "Aging of Phosphate Added to Soil", J. Soil Sci., **22**, 1, 5 – 7, 1971.
41. *Livingstone D.A., Boykin J.C.*, "Vertical Distribution of Phosphorus in Linsley Pond Mud", Limnol. Oceanogr., **7**, 1, 57 – 62, 1962.
42. *Mackereth F.J.H.*, "Chemical Investigation of Lake Sediments and Their Interpretation", Proc. Roy. Soc., B, **161**, 295 – 309, 1965.
43. *Macpherson L.B., Sinclair N.R., Hayes F.R.*, "Lake Water Sediment, III. The Effect of pH on the Partition of Inorganic Phosphate between Water and Oxidized Mud or Its Ash", Limnol. Oceanogr., **3**, 3, 318 – 326, 1958.
44. *Mattson S., Williams E.G., Koutler-Anderssond E., Barkhoff E.*, "Phosphate Relationships of Soil and Plant, V. Forms of P in the Lanna Soil", Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden, **17**, 130 – 140, 1950.
45. *Mehta N.C., Legg J.O., Goring C.A.I., Black C.A.*, "Determination of Organic Phosphorus in Soils, I. Extraction Method", Soil Sci. Soc. Proc., **18**, 4, 443 – 449, 1954.
46. *Mortimer C.H.*, "The Exchange of Dissolved Substances between Mud and Water in Lakes", J. Ecol., **29**, 280 – 329, 1941.
47. *Mortimer C.H.*, "The Exchange of Dissolved Substances between Mud and Water in Lakes", J. Ecol., **30**, 147 – 201, 1942.
48. *Mortimer C.H.*, "Underwater Soils, A review of Lake Sediments", J. Soil Sci., **1**, 63 – 73, 1949.
49. *Müller K., Tietz G.*, "Der Phosphatgehalt der Bodenseesedimete", Neues Jahrb. Mineral., Abh., **105**, 41 – 62, 1966.
50. *Ohle W.*, "Kolloidgelge als Nährstoffregulatoren der Gewässer", Naturwiss., **25**, 29, 471 – 474, 1937.
51. *Ohle W.*, "Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer", Jahrb. Wasser, **13**, 87 – 97, 1938.
52. *Ohle W.*, "Primärproduktion des Phytoplanktons und Bioaktivität der Seen, Methoden und Ergebnisse", Limnologisymposion, Helsinki, Finland, 24 – 43, 1924.
53. *Olsen S.*, "Phosphate Adsorption and Isotopie Exchange in Lake Muds, Experiments with P^{32}", Verh. Int. Verein. Limnol., **13**. 915 – 922, 1958.
54. *Olsen S.*, "Phosphate Equilibrium between Reduced Sediments and Water, Laboratory Experiments with Radioactive Phosphorus", Verh. Int. Verein. Limnol., **15**, 333 – 341, 1964.
55. *Persall W.H., Mortimer C.H.*, "Oxidation-Reduction Potentials in Waterlogged Soils, Natural Waters, and Mud", J. Ecol., **27**, 483 – 501, 1939.
56. *Petersen G.W., Corey R.B.*, "A Modified Chang and Jackson Procedure for Routine Fractionation of Inorganic Soil Phosphates", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **30**, 563 – 565, 1966.
57. *Pomeroy L.R., Smith E.E., Grant C.M.*, "The Exchange of Phosphate between Estuarine Water and Sediments", Limnol. Oceanogr., **10**, 2, 167 – 172, 1965.
58. *Remy A.*, Treatise on Inorganic Chemistry, **1**, Elsevier, Amsterdam, 624, 638, 1956.
59. *Rigler F.H.*, "A Tracer Study of the Phosphorus Cycle in Lake Watter", Ecol., **37**, 3, 550 – 562, 1956.

60. *Rigler F.H.*, "The Phosphorus Fractions and the Turnover Time of Inorganic Phosphorus in Different Types of Lakes", Limnol. Oceanogr., **9**, 511 – 518, 1964.
61. *Rigler F.H.*, "Further Observations Inconsistent with the Hypothesis that the Molybdenum Blue Method Measures Orthophosphate in Lake Water", Limnol. Oceanogr., **13**, 1, 7 – 13, 1968.
62. *Rodhe W.*, "Standard Correlations between Pelagic Photosynthesis and Light", Mem. Ist. Ital. Idrobiol., Suppl., **18**, 365 – 381.
63. *Scheffer F., Schachachtschabel P.*, Lehrbuch der Bodenkunde; siebente, völlig neubearb. Aufl., Enke, Stuttgart, 142, Tabel 40, 1970.
64. *Schürmann J.*, "Untersuchungen über organische Stoffe im Wasser des Zürichsees", Viertel jahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich, **109**, 409 – 460, 1964.
65. *Serruya C.*, "Lake Kinneret", Limnol. Oceanogr., **16**, 3, 510 – 521, 1971.
66. *Shukla S.S., Syers J.K., Williams D.H., Armstrong D.E., Harris R.F.*, "Sorption of Inorganic Phosphate by Lake Sediments", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **35**, 244 – 249, 1971.
67. *Stangenberg-Oporowska K.*, "Forms of Phosphorus in the Bottom of Carp Ponds", Acta Hydrobiol. (Kraków), **12**, 125 – 142, 1970.
68. *Thomas E.A.*, "Phosphat- Elimination in der Belebtschlammanlage von Männedorf und Phosphat-Fixation in See- und Klärschlamm", Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zurich, **110**, 419 – 434, 1965.
69. *Thomas E.A.*, "Die Phosphattrophierung des Zürichsees und andere Schweizer Seen", Mitt. Int. Verein. Limnol., **14**, 231 – 242, 1968.
70. *Van Wazer J.R.*, Phosphorus and Its Compounds, **1**, Chemistry, Interscience, New York, 954, 1958.
71. *Vollenweider R.A.*, "Möglichkeiten und Grenzen elementarer Modelle der Stoffbilanz von Seen", Arch. Hydrobiol., **66**, 1, 1 – 36, 1969.
72. *Wentz E.A., Lee G.F.*, "Sedimentary Phosphorus in Lake Cores – Analytical Procedure", Environ. Sci. Technol., **3**, 750 – 754, 1964.
73. *Wentz E.A., Lee G.F.*, "Sedimentary Phosphorus in Lake Cores – Observations on Depositional Pattern in Lake Mendota", Environ. Sci. Technol., **3**, 754 – 759, 1969.
74. *Williams J.D.H., Syers J.K., Harris R.F.*, "Adsorption and Desorption of Inorganic Phosphorus by Lake Sediments in a 0,1 M NaCl System", Environ. Sci. Technol., **4**, 517 – 519, 1970.
75. *Williams J.D.H., Syers J.K., Harris R.F., Armstrong D.E.*, "Fractionation of Inorganic Phosphate in Calcarous Lake Sediments", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **35**, 250 – 255, 1971.
76. *O'Melia Ch. R.*, "Approach to the Modeling of Lakes", Schw. Z. für Hydrologie, **34**, 1, 1 – 34, 1972.
77. *Revelly P.*, "Rapports sur les Etudes Entreprises sur le Lac Léman et ses Affluents en 1969 to 1970. I", Rapport sur l'Évolution Physico-Chimique du Léman, 1970.
78. *Golterman H.L.*, "Natural Phosphate Sources in Relation to Phosphate Budgets, A contribution to the Understanding of Eutrophication", Water Res., 7.

30

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТОЧКА ЗРЕНИЯ НА ФОСФОРНЫЙ ЦИКЛ В ОЗЕРАХ

Ф.Х. РИГЛЕР

Факультет зоологии, Торонтский университет

Как показал Хатчинсон [29] в 1941 г., фосфор озерных вод не относится к консервативным элементам. Это означает, что движение и круговорот фосфора в озерах могут быть обусловлены в большей степени биогенными, чем простыми физическими, процессами, такими, как вертикальная вихревая диффузия. Фосфор также отличается от других жизненно важных элементов, таких, как азот и углерод, тем, что он почти полностью ассоциируется с живым и неживым корпускулярным материалом. Эти и многие другие наблюдения способствовали широкому распространению мнения, что быстрая эвтрофикация озер во всем мире вызвана главным образом все возрастающим привносом фосфора, выделяемого в результате деятельности человека. Это мнение отражено в книге "Эвтрофикация. (Причины, следствия, коррективы)", опубликованной Академией Наук США (1969 г.). Оно побудило ученых к многочисленным интенсивным исследованиям поведения фосфора в водных системах. При изучении поведения фосфора в озерах применялось много различных подходов, и каждый из них обладал определенным преимуществом. Например, изящно разработанные модели фосфорного баланса Волленвейдера [66], на основе которых можно предсказывать концентрацию фосфора, исходя из простых параметров, таких, как скорость привноса и выноса, время смены воды, морфометрия озер, но в которых игнорируются сложность биологических и временных процессов, имеют непосредственную прогнозную ценность. Однако для того, чтобы осветить роль и экономическое значение фосфора в водных системах, необходимы также детальные исследования фосфорного цикла. Информацию о круговороте фосфора можно получить двумя путями. Один из них может иметь преимущество при изучении системы в нестабильных условиях или в условиях нарушения стабильного состояния при массовом введении фосфора, как это делает Эйнзель [17] для определения чистого количества фосфора, перешедшего от одного организма к другому или же одной части системы

к другой. Альтернативно можно использовать радиоактивный фосфор (^{32}P или ^{33}P) для измерения общего переноса фосфора. Второй способ, введенный в лимнологию Хатчинсоном и Боуэном [31], потенциально более информативен, и он лег в основу большей части материала, представленного автором данной статьи.

Когда результаты экспериментов с радиоактивными изотопами должны использоваться для количественной оценки круговорота элемента, обычно прибегают к методу анализа блоковых моделей, как это отметили Риггс [52] и Соломон [61]. Без химических анализов неизвестно, существуют ли стабильные условия во время эксперимента, и его можно схематически подразделить на ряд химически или пространственно распознаваемых блоков (compartments). В природных экосистемах, таких, как озера, количество распознаваемых блоков столь велико, что следует довольствоваться хотя бы частичным подразделением экосистемы, в котором многие распознаваемые блоки объединяются в один оперативно определяемый блок. Например, открытые воды озер содержат множество живых и неживых частиц, в состав которых входит фосфор. Неживые частицы (триптон) могут быть аллохтонными и автохтонными, а живые частицы (планктон) представлены сотнями видов, относящихся к прокариотам и эукариотам. Теоретически каждый вид можно рассматривать как отдельный блок; более того, каждый из них можно подразделить на субблоки. На практике это не делают, потому что, даже если бы было возможно отделить друг от друга индивиды каждого вида, математический анализ результатов был бы затруднен. При ранних исследованиях фосфорного цикла в открытых водах озер использовались только два блока – фосфор, проходящий через мембрану или бумажный фильтр, и фосфор в сестоне (триптоне или планктоне), удаляемый фильтром. Это грубое, но необходимое упрощение влечет за собой два следствия. Во-первых, различные исследователи используют разные схемы подразделения одних и тех же систем на блоки; во-вторых, использованные вначале схемы, очевидно, постепенно усложняются по мере того, как в процессе эксперимента выявляются различия между предсказанными и наблюдаемыми результатами.

Хотя в данной главе рассматриваются вопросы, касающиеся кинетики фосфорного цикла, результаты экспериментов с мечеными атомами нельзя интерпретировать полностью, не имея данных о содержаниях фосфора в исследуемых блоках. Без химических анализов нельзя проверить справедливость предположения о том, что стабильные условия существуют в действительности. Кроме того, скорость потери

меченого атома блоком отражает лишь часть фосфора, выходящего из этого блока в единицу времени. Для того чтобы вычислить количество выходящего фосфора, необходимо знать также количество фосфора в блоке. Поскольку бо́льшая часть модели фосфорного цикла, которая здесь будет представлена, основана на предпосылках, вытекающих из интерпретации аналитических результатов, которые значительно отличаются от общепринятых предпосылок (о классическом подходе см. работу Хатчинсона [30]), я хочу прежде всего обсудить вопрос о химическом анализе на фосфор для некоторых блоков эпилимниона, прежде чем приступить к проблеме фосфорного цикла в эпилимнионе и в озере в целом.

Как было отмечено выше, при применении метода анализа блоковых моделей предполагается, что исследуемая система находится в стабильном состоянии. В водных экосистемах это условие, если и соблюдается, то очень редко, но в период летней стагнации в озерах умеренной зоны иногда достигается псевдостабильное состояние. Поэтому не удивительно, что большинство исследований озер с помощью меченых атомов проводилось в конце лета. Представляемая модель основана на экспериментах, проведенных в этот период, и поэтому ценность ее относительна. Только в том случае, если интенсивные исследования проводились круглый год, мы в состоянии полагать, что достигли функционального понимания фосфорного цикла в озерах. Однако именно в летнее время первичная продукция максимальна и именно на этот период падает расцвет водорослей, наносящий вред экосистеме. Следовательно, модель, основанная на экспериментах, проводимых летом, несмотря на ее недостатки, может иметь некоторую ценность для прогнозирования.

БЛОКИ ФОСФОРА В ВОДАХ ЭПИЛИМНИОНА

Терминология

Поскольку достоверность наших химических анализов в прошлом ставится под сомнение и поскольку модели, которые будут представлены в следующих разделах, основаны на допущении, что с помощью современных аналитических методов не обязательно измеряются определенные блоки фосфора, которые эквивалентны морфологически или химически отчетливо выраженным компонентам озерной воды, я в данном случае использую рабочую терминологию для того, чтобы избежать придания химическим определениям значения большего, чем это им свойственно. Терминология Стриклэнда и Парсонса [63], хотя и раскритикованная с

этимологических позиций Ольсеном [46] и не являющаяся строго рабочей,здесь сохраняется, так как в настоящее время она широко используется. Кроме того, дальнейшее увеличение числа терминов попросту породило бы дополнительную путаницу в том терминологическом хаосе, который был отмечен Ольсеном.

Растворимый реакционноспособный фосфор (РРФ) – так называют фосфор, содержащийся в воде, профильтрованной через мембрану, и выявляемый с помощью одного из вариантов метода молибденовой сини. Этот термин не означает ни того, что определяемый ортофосфат был в растворе до добавления туда реагентов, ни того, что интенсивность синей окраски представляет собой исключительно функцию концентрации ортофосфата, а не ионов-примесей.

Когда используется термин "ортофосфат – фосфор" ($PO_4 - P$), это относится не к результатам химических анализов, а к свободному ортофосфату в растворе, концентрация которого, как полагают, еще не поддается измерению в трофогенных зонах большинства озер.

Растворимый фосфор (РФ) – фосфор, содержащийся в профильтрованной через мембрану воде (размер пор 0,45 мкм) и выявляемый после выварйвания в растворе окислителя.

Растворимый нереакционноспособный фосфор (РНФ) – разница между РФ и РРФ.

Валовой фосфор (ВФ) – величина, полученная из анализа воды озера в целом после кислотного выварйвания. Полагают, что величины, полученные этим методом, показывают истинное содержание фосфора в пробе.

Корпускулярный фосфор (КФ) – валовой фосфор за вычетом растворимого фосфора.

Если фракции фосфора подразделяются на более дробные элементы, то они указываются в скобках. Например, РНФ (0,1 – 0,45 мкм) означает разницу между РНФ в фильтрате мембранного фильтра с размером пор 0,45 мкм и РНФ в фильтрате с фильтром с размером пор 0,1 мкм, а КФ (< 70 мкм) относится к корпускулярному фосфору, проходящему через сито с ячейкой размером 70 мкм.

Ортофосфатный фосфор

Эта форма является центральной при изучении фосфорного цикла с применением радиоактивных изотопов, так как именно в этой форме обычно покупаются такие изотопы, как ^{32}P и ^{33}P. Общепринято, что РРФ эквивалентен $PO_4 - P$, и много исследований посвящено разработке простого чувствительного химического метода для измерения РРФ.

(Исчерпывающий обзор этого метода дан в работе Ольсена [46].) Хотя иногда высказывались предположения, что концентрация РРФ может быть больше, чем концентрация PO_4-P [53, 63], не было никаких наблюдений, подтверждающих эти предположения, пока не появилась работа Кюнцлера и Кетчума [36], посвященная росту *Phaeodactylum tricornutum* в химически определенной среде. Они установили, что максимально возможная концентрация PO_4-P, вычисленная из отношения ^{32}P в растворе к ^{32}P в клетках, составляла 4% определенного химическим путем РРФ. Впоследствии Риглер [57] предположил, что кинетику аномального поглощения $^{32}PO_4$ в природных водах можно объяснить, постулируя такую же величину различия между РРФ и PO_4-P в озерной воде, как и в культурах Кюнцлера и Кетчума. В обоих случаях это различие могло быть значительно бо́льшим по сравнению с опубликованными величинами, так как по расчетам Кюнцлера и Кетчума весь ^{32}P в фильтрах представлен $^{32}PO_4-P$, а в радиобиологическом исследовании Риглера попросту оценена максимально возможная концентрация PO_4-P.

Грубая ошибка в определении PO_4-P могла возникнуть одним путем из трех или всеми тремя путями вместе. Во-первых, перед определением РРФ озерная вода обычно фильтруется. Фильтрование может повредить непрочные водорослевые клетки и привести к высвобождению фосфатного фосфора или легко гидролизуемых фосфатных эфиров в фильтрат. В работах Ласкера и Холмса [39], Гийяра и Вангерски [22], Мак-Аллистера [44], Кюнцлера и Кетчума [36], а также Артура и Риглера [2] имеется много свидетельств тому, что фитопланктон разрушается при фильтровании и что недавно зафиксированный ^{14}C может высвобождаться из разрушенных клеток. Это свидетельствует о том, что PO_4-P также может высвобождаться. Наконец, Кинг [34] показал, что при фильтровании под высоким давлением высвобождается больше PO_4-P, чем при фильтровании под низким давлением, хотя из его работы следует, что высвобожденное количество было небольшим. Второй возможный источник ошибки связан с необходимостью окислять пробу с помощью H_2SO_4 (обычно от 0,1 до 0,4 н.) при применении всех вариантов аналитических методов. Окисление может вызвать гидролиз свободных эфиров фосфата [67] и высвободить PO_4-P из бурых кислых металлофосфатов [40] или из коллоидного фосфата железа. Свидетельство, согласующееся с этим предположением, представлено Риглером [58], который показал, что частичная очистка PO_4-P из вод озера и пруда на колонках гидроокиси циркония, поглощающих PO_4-P, но свободно пропускающих весь РНФ,

значительно понижает концентрацию РРФ. В данном случае вывод заключается в том, что удаление кислотонеустойчивого фосфора перед добавлением кислоты уменьшает количество PO_4-P, высвобождаемого в раствор в результате кислотного гидролиза фосфатных эфиров или нерастворимых металлофосфатов. Другое свидетельство дано Чемберленом и Шапиро [9], разработавшими изящный метод сокращения эффективного времени экспозиции в кислоте до 6 с путем добавления избытка кислоты, которая препятствует дальнейшему формированию фосфорномолибденовой кислоты. Хотя они сделали вывод, что их работа не подтверждает и не опровергает предположения о том, что кислотонеустойчивые соединения фосфора гидролизуются в процессе анализа, интересно отметить, что для четырех озер с низкими концентрациями РРФ (1 – 2 мкг/л РРФ по методу Харви) при отсутствии загрязнения избытком арсената 6-секундный метод дает более низкие значения РРФ, чем при применении традиционных методов, с которыми он сравнивается. Кроме того, при применении этого метода получают величины РРФ, близкие к величинам доступного фосфора, определяемого биологическим методом. Эти результаты важны, так как предположение Риглера основано на результатах анализа воды, в которой концентрации РРФ составляли 0,3 – 5 мкг/л. Возможно, различия между РРФ и PO_4-P, окажутся значительными только в незагрязненных озерах с небольшим привносом фосфора.

Из элементов, которые могут служить помехой при колориметрических определениях и таким образом увеличивать различия между РРФ и PO_4-P, наиболее важным может быть мышьяк [25], хотя на эту возможность обычно не обращали внимания. Например, Амбюль и Шмид [1] при тщательном исследовании потенциальных помех при проведении реакции методом молибденовой сини исключили мышьяк как элемент, не имеющий значения в озерных водах. Однако Чемберлен и Шапиро [9] показали, что мышьяк встречается в озерных водах и его следует рассматривать как потенциально значительный источник помех.

В заключение следует подчеркнуть, что имеется большое количество фактов, свидетельствующих о том, что в трофогенной зоне многих озер количество химически определяемого РРФ гораздо больше количества PO_4-P. В следующих разделах будет обосновано предположение о том, что блок PO_4-P весьма невелик и что его нельзя определить химическим путем. Это налагает серьезные ограничения на интерпретацию результатов радиоизотопных анализов, так как константы скорости поглощения PO_4-P нельзя превратить в константы скорости потоков фосфора. Ранее PO_4-P рассматривали как прекрасную отправную точку вхождения в фосфорный цикл, потому что PO_4-P гомогенен и представляет собой простой блок. Расчет скорости погло-

щения $PO_4 - P$ дал бы возможность вычислить другие потоки. Отвергая возможность определения скорости поглощения $PO_4 - P$, я вынужден выразить другие формы движения фосфора в виде констант скоростей, а не самих скоростей.

Растворимый органический и корпускулярный фосфор

Хотя растворимый органический фосфор и корпускулярный фосфор продолжают рассматривать как физически раздельные формы, накопилось достаточно фактов, доказывающих непригодность наших современных методов для их разделения. Прежде всего было показано, что разные отношения растворимого органического фосфора к корпускулярному фосфору, отмечаемые различными исследователями и обусловленные, по мнению Хатчинсона [29, 30], разным количеством красящих веществ в воде, не подтвердились в том случае, когда тот же метод разделения этих блоков был применен при анализе вод, окраска которых варьирует от 6 до 162 частийных единиц (Pt units) [56]. Риглер отметил также, что полный набор результатов, полученных различными исследователями, можно было бы удвоить, применяя методы разделения тех же исследователей для одного и того же озера. Кроме того, фильтрование озерной воды через фильтры с размерами пор 0,22 и 0,1 мкм вызывает уменьшение количества "растворенного" фосфора до величины, которая ниже по сравнению с количеством, остающимся в фильтрате после прохождения фильтра с порами размером 0,45 мкм. Чемберлен [8] более ярко продемонстрировал проявление КФ в фракции РНФ. Признавая трудность получения точных аналитических результатов и возможность адсорбции органических соединений фосфора тонкими мембранными фильтрами, он разработал тест, используя воду из озера, меченного изотопом ^{32}P. Начав с фильтрования через фильтр с размером пор 0,45 мкм, он прежде всего вновь профильтровал воду через фильтры с порами размером 0,1 и 0,01 мкм. При прохождении через первый фильтр из первичного фильтрата было удалено 74% ^{32}P, а при прохождении через второй фильтр – 92%. В случае отсутствия адсорбции 92% растворимого фосфора (^{32}P) ассоциировалось с частицами размером 0,01 – 0,45 мкм. Для того чтобы установить, была ли адсорбция, он подверг ультрацентрифугированию другую пробу в течение промежутков времени, когда должны удаляться а) частицы крупнее 0,065 мкм б) частицы крупнее 0,015 мкм. В обоих случаях не было удалено столько ^{32}P, сколько при прохождении через соответствующий фильтр, но в случае "б" 80% ^{32}P было осаждено. Таким образом, хотя адсорбция и осаждение на фильтре могли

влиять на результаты дифференцированной фильтрации, по-видимому, по крайней мере 80% ^{32}P в фильтрате, прошедшем фильтр с размером пор 0,45 мкм, представляли собой корпускулярный фосфор.

Все эти результаты согласуются с мнением, что методы, позволяющие различать растворенный органический фосфор и корпускулярный фосфор, не применялись. Эти результаты подчеркивают необходимость рассматривать РНФ и КФ как оперативно определенные формы фосфора. Предположение, определившее методологию ранних исследований о том, что КФ ассоциируется с большим количеством планктона и триптона, должно быть отвергнуто. Вместо этого мы должны признать, что фосфор ассоциирует с частицами, которые изменяются по размерам от очень крупных форм зоопланктона до коллоидных частиц, и что выбор фильтра 0,45 мкм для разделения КФ и РНФ хотя и удобен, но произволен. Значительная часть РНФ ассоциируется с частицами меньше 0,1 мкм и коллоидными частицами, причем небольшая фракция, по-видимому, находится в растворе.

Зоопланктон

Хотя было бы желательно знать, какая фракция лимнического фосфора входит в остав зоопланктона, трудность отделения зоопланктона и чистого фитопланктона, по-видимому, тормозила исследование этого вопроса. Об этом приходится сожалеть, поскольку зоопланктон иногда имеет бо́льшую биомассу, чем фитопланктон, и временами в этом блоке может содержаться значительная фракция валового фосфора.

Пожалуй, более важным является тот факт, что зоопланктон включается в валовой фосфор лимнической зоны, однако метод химического опробования не пригоден для исследования зоопланктона. Для того чтобы получить хорошую пробу зоопланктона на данной глубине, пришлось бы объединять пробы, взятые из разных мест, так как зоопланктон характеризуется ярко выраженным неслучайным горизонтальным распределением [51, 38, 49]. Кроме того, так как в озере существуют небольшие скопления [11, 60], одну небольшую пробу нельзя считать представительной для той части озера, откуда она отобрана. Так как для определения валового фосфора в озерной воде обычно используют пробы объемом 50 и 100 мл, не удивительно, что количество валового фосфора в трофогенной зоне озер часто подвержено чрезвычайно большим суточным флуктуациям. Чемберлен продемонстрировал изменчивость, обусловленную плохим опробованием. Он установил, что временные флуктуации в содержании валового фосфора в эпилимнионе дистрофного озера обусловлены вариациями КФ (> 70 мкм). Он показал, что в

пробе воды объемом 50 мл одна лишняя Daphnia, содержащая 0,19 мкг фосфора,может увеличить валовое содержание фосфора до 4 мкг/л – значительный эффект, если учесть, что среднее содержание валового фосфора составляет 14 мкг/л.

В данном разделе подчеркнута непригодность химических методов, а не прогресс, достигнутый на протяжении последних 50 лет. Это мотивировано не негативными побуждениями, а признанием того факта, что все выводы, которые будут сделаны в следующих разделах, а также интерпретация данных по кинетике меченых атомов основаны на химических анализах. Надеюсь, что акцент, сделанный на этой проблеме, будет не только стимулировать интерес к улучшению существующих методик, но также заставит читателя относиться критически ко всем последующим выводам.

ФОСФОРНЫЙ ЦИКЛ В ЭПИЛИМНИОНЕ

С некоторых пор стало очевидным, что мы не можем представлять себе PO_4 – P как большой резервуар фосфора, который используется фитопланктоном, когда это необходимо, и который возобновляется только из паралимнических источников. Скорее это элемент, пользующийся большим спросом и многократно потребляемый каждым атомом в эпилимнионе на протяжении времени пребывания. Без понимания кинетики поглощения и регенерации доступного фосфора, форм фосфора, пригодных к потреблению, деталей фосфорного цикла внутри планктонного сообщества было бы очень трудно установить роль (если она существует), которую играет фосфор в ограничении продукции и в определении видового состава фитопланктонного сообщества.

Обсуждая особенности фосфорного цикла в эпилимнионе озер, я прежде всего ограничиваю круг вопросов рамками условий, существующих в период летней стагнации. Для того чтобы упростить изложение, эпилимнион трактуется как закрытая система, находящаяся в состоянии равновесия. В действительности это не так, потому что притоки, инфильтрация, дождь и попадающий из воздуха аллохтонный материал должны постоянно увеличивать количество фосфора. Потери фосфора из эпилимниона приблизительно равны привносу, но флуктуации в содержании фосфора свидетельствуют о том, что привнос редко соответствует выносу. Кроме того, внутри системы биомасса каждого вида варьирует часто с поразительной быстротой. Поэтому в действительности эпилимнион представляет собой открытую систему, которая если и находится в стабильном состоянии, то очень редко. Однако, если цикл внутри эпилимниона краток по сравнению с движениями через эпилимнион и рассматриваемые периоды времени невелики по сравнению с те-

ми, в течение которых изменяется биомасса отдельных видов, эти упрощения не повлияют серьезно на интерпретацию данных.

Я беру PO_4 – P в качестве отправной точки, поскольку PO_4 – P – общепринятый источник фосфора для фитопланктона и единственный четко определенный блок фосфора для открытой воды. Если $^{32}PO_4$ добавить в открытую воду озер, то он быстро удаляется из раствора сестоном. Из серии фильтрации Риглер [54] заключил, что организмами, потребляющими $^{32}PO_4$, являются бактерии и ультрафитопланктон. Так как нагревание воды до 85°C [53] или добавление ингибиторов метаболизма,таких, как метиленовая синь или цианид [50], препятствует поглощению $^{32}PO_4$ корпускулярным фосфором, то, по-видимому, вначале было бесспорным, что живые организмы поглощают $^{32}PO_4$. Но если $^{32}PO_4$ – P мал, как это сейчас постулируется, то следует рассмотреть возможность того, что такая обработка наполнит систему блоком PO_4 – P, поступающим из убитых организмов. Если это случится, то любое естественное поглощение $^{32}PO_4$ неживыми частицами может сильно сократиться. Фус и Канелли (в печати) недавно разработали радиографический метод, с помощью которого должен быть найден ответ на этот вопрос. Их предварительные результаты свидетельствуют о том, что живые и неживые частицы в озерной воде быстро становятся меченными ^{32}P.

Так как кинетика поглощения $^{32}PO_4$ часто согласуется с данными, предсказанными для модели обмена, состоящей из двух блоков, на основании которой содержание ^{32}P в растворе понижается экспоненциально до уровня равновесия, эти результаты были объяснены путем постулирования простого обмена PO_4– P между раствором и блоком твердого вещества [54], и из них было вычислено время оборота неорганического фосфата. Время оборота PO_4 – P представляет собой время, в течение которого количество PO_4 – P, равное количеству, содержащемуся в воде, поглощается сестоном и то же количество высвобождается сестоном. Это время эквивалентно константе скорости потери ^{32}P из раствора. Хотя теперь уже показано [8], что модель из двух блоков несовершенна, тем не менее разумно постулировать, что блок PO_4 – P постоянно возобновляется из некоего источника, и поэтому следует считать приемлемым использование времени оборота в качестве меры скорости замещения PO_4 – P.

Время оборота PO_4 – P в эпилимнионе сейчас уже определено для открытой системы, искусственных прудов, для озер от умеренных олиготрофных до чрезвычайно эвтрофных, дистрофных и болотистых [8, 12, 56], и независимо от трофической природы вод оно составляет обычно 1 – 8 мин в период летней стратификации.

Такие же значения времени оборота можно ожидать на протяжении продуктивного периода во всех озерах, имеющих высокое значение отношения КФ/РРФ. Однако несколько районов характеризуется озерами, в которых РРФ составляет до 80% валового фосфора. Озера Польши, изученные Макиевич-Голачевской [41], служат хорошими примерами этого типа. В этих озерах время оборота PO_4 – Р, по-видимому, чрезвычайно длительное. Единственное доказательство, подтверждающее это положение, известно из данных по предварительным исследованиям двух полярных озер [59]. В озере Чар (нефертилизованном) время оборота в июле равно 63 мин. Оно продолжительнее, чем в озерах умеренной зоны, но это не удивительно, поскольку вода имеет температуру 3°С. Однако в расположенном поблизости озере, обогащенном сточными водами, где РРФ равен РФ (Мейзмэн, устное сообщение) и составляет 62% валового фосфора, величина поглощения $^{32}PO_4$ планктоном не поддается измерению. Таким образом, большая величина отношения КФ/РРФ, вероятно, свидетельствует о кратком времени оборота PO_4 – Р, что в свою очередь является показателем исключительной нехватки доступного PO_4 – Р.

Зимой время оборота PO_4 – Р значительно возрастает, хотя в болотных озерах в меньшей степени, чем в других [56]. Это возрастание по-видимому, можно объяснить пониженной температурой, повышенной концентрацией PO_4 – Р и небольшим объемом биомассы, что характерно для зимнего периода.

Потребление и время оборота PO_4 – Р

Хотя очевидно, что PO_4 – Р быстро потребляется и регенерируется и, по-видимому, удаление PO_4 – Р из раствора происходит главным образом за счет потребления его ультрапланктоном, в данный момент можно предложить лишь пробную модель фосфорного цикла в эпилимнионе. Несколько наблюдений не согласуются с моделью обмена, состоящей из двух блоков. Это обстоятельство учитывается, и поэтому здесь предлагается временная упрощенная модель, согласующаяся с этими наблюдениями.

Если $^{32}PO_4$ добавлен в озерную воду, в которой фосфорный цикл определяется обменом PO_4 – Р между раствором и корпускулярным блоком, то потеря ^{32}P из раствора будет выражена уравнением

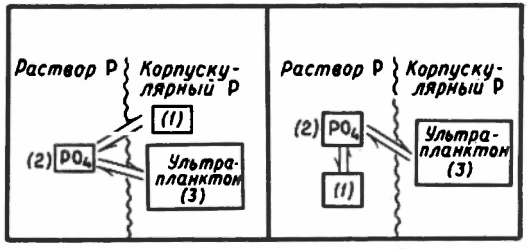
$$Y_t - Y_\infty = (Y_0 - Y_\infty)\, e^{-kt},$$

где Y_0 – удельная активность PO_4 – Р при $t = 0$; Y_t – удельная активность PO_4 – Р в любое время t после добавления и Y_∞ – удельная активность при достижении равновесного распределения меченых атомов.

Таким образом, график зависимости $\ln(Y_t - Y_\infty)$ от времени даст прямую линию, наклон которой k представляет собой сумму констант скоростей движения $PO_4 - P$ из раствора в твердые вещества и из твердых веществ в раствор. Хотя поглощение $^{32}PO_4$, добавленного в озерную воду, иногда соответствует уравнению (1), Чемберлен [8] показал, что нанесение логарифмических значений $Y_t - Y_\infty$ по времени иногда дает кривую, которую с помощью стандартных методов [52] можно разбить на две прямые линии и которую как сумму двух экспонент можно лучше всего выразить уравнением

$$Y_t - Y_\infty = K_a e^{-\lambda_1 t} - K_b^{-\lambda_2 t}. \qquad (2)$$

Кинетика потребления этого типа согласуется со многими моделями [65], но не с моделью обмена, состоящей из двух блоков.



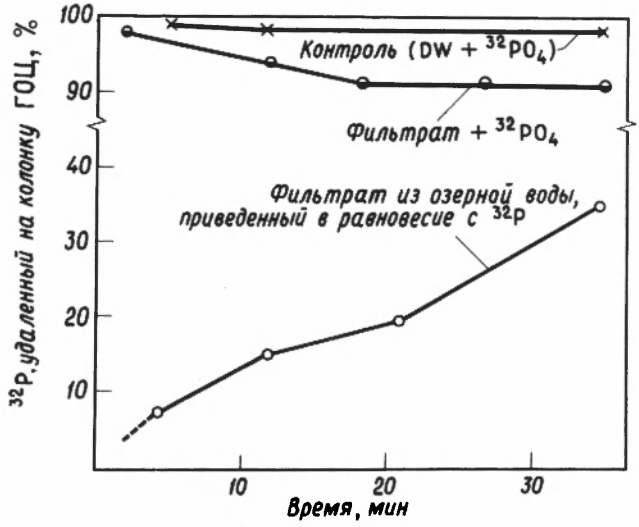
Фиг. 1. Две простые, состоящие из трех блоков модели, которые в одинаковой степени согласуются с наблюдаемой кинетикой перехода $^{32}PO_4$ из раствора в озерную воду.

а — содержит два корпускулярных блока; б — содержит два блока раствора.

Самый простой способ приведения модели в соответствие с этими данными заключается в добавлении третьего блока — либо второго корпускулярного блока (фиг. 1, *а*), либо второго блока раствора (фиг. 1, *б*). Уменьшение количества меченых атомов во фракции РФ после добавления $^{32}PO_4$ можно было бы выразить уравнением (2), если каждая из двух моделей, показанных на фиг. 1, адекватно соответствовала бы системе. Если принять, что размер блока 1 или константа скорости $2 \rightarrow 1$ варьирует во времени или от озера к озеру, можно объяснить тот факт, что кинетика потребления соответствует то уравнению (1), то уравнению (2).

Функциональное различие между двумя моделями, представленными на фиг. 1, заключается в том, что блок 1 оперативно определен как РФ на фиг. 1, *б* и как КФ на фиг. 1, *а*. В обоих случаях не установлена его химическая или биологическая природа, хотя фиг. 1, *б* исключает

возможность того, что он представляет группу живых организмов. Хотя интуитивно более резонно постулировать, что существуют различные группы организмов с разными скоростями и емкостями обмена, чем принимать, что имеется второй блок раствора, несколько наблюдений обязывают принять второй постулат. Риглер [58] наблюдал, что $^{32}PO_4$, добавленный в профильтрованную через мембрану озерную воду, не всегда удаляется из воды и поглощается на колонках гидроокиси циркония (ГОЦ) лишь частично. Поскольку это вещество имеет высокую степень сродства с PO_4^{3-} [35] и удаляет $^{32}PO_4$ из дистиллированной воды с эффективностью более 95%, Риглер постулировал существование блока раствора, который обменивается с неорганическим фосфатом. Впоследствии Чемберлен [8] показал, что в озерной воде, находившейся в равновесии с ^{32}P in situ в течение многих дней, блок РФ содержал ^{32}P, который после повторной фильтрации был удален

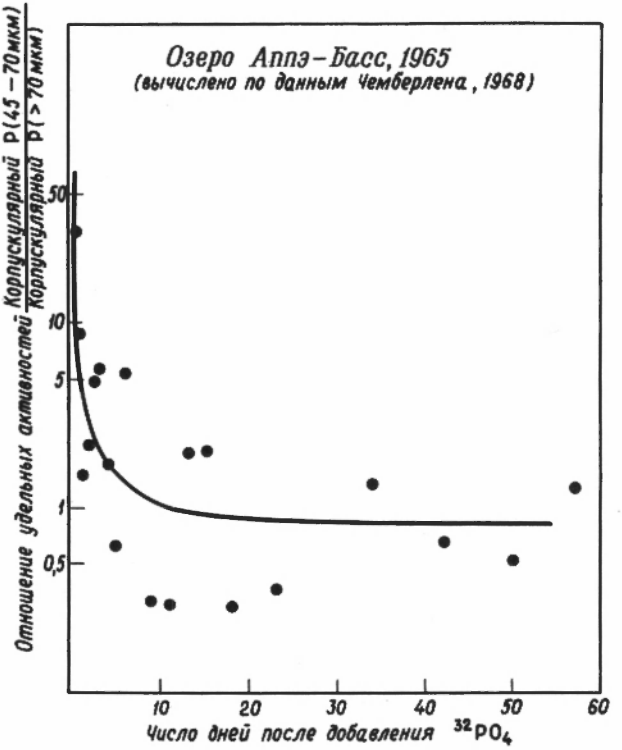


Фиг. 2. Неопубликованные данные Д. Лина, свидетельствующие о существовании абиотических преобразований фосфора в мембранном фильтрате озерной воды.

и который мог быть удален ультрацентрифугированием. На основании исследований по ионному обмену, а также измерений кинетики потребления ^{32}P, оставшегося в растворе вскоре после того, как в озерную воду был добавлен $^{32}PO_4$, он показал также, что некоторая часть растворимого ^{32}P в течение нескольких минут удаляется из $PO_4 - P$.

Хотя наблюдения Чемберлена не требуют постулирования абиотического обмена, они явно не согласуются с первоначальной моделью обмена, состоящей из двух блоков, а также с моделью, показанной на фиг. 1, *а*, так как ни одна из этих моделей не включает, помимо $PO_4 - P$, никаких других блоков раствора.

Лучшее подтверждение абиотического обмена было получено Д. Лином (устное сообщение) в процессе исследования РНФ в озерной воде. Один из результатов этого исследования показан на фиг. 2, из



Фиг. 3. Относительные удельные активности различных фракций корпускулярного фосфора в озере Аппэ-Басс (1965 г.) по определениям Чемберлена [8].

которой следует, что $^{32}PO_4$, добавленный в профильтрованную через мембрану озерную воду, был вначале почти полностью поглощен на колонке ГОЦ, но через 35 мин около 7% ^{32}P находилось в форме, не поглощенной ГОЦ. В одних случаях наблюдалось незначительное изменение, в других по истечении 30 мин более 90% $^{32}PO_4$ было нереакционноспособным

по отношению к ГОЦ. Обратный эксперимент, когда мембранный фильтрат озерной воды, приведенный до фильтрования в равновесие с $^{32}PO_4$, был пропущен через колонку ГОЦ, показал, что непосредственно сразу после фильтрации очень небольшое количество растворимого ^{32}P оказалось в форме PO_4 – P. Вначале на колонке ГОЦ было поглощено всего лишь 7%, но это количество постепенно возрастало, пока спустя 35 мин после фильтрования не было поглощено 35% ^{32}P, содержащегося в фильтрате. Эти результаты свидетельствуют о том, что в мембранном фильтрате озерной воды PO_4 – P одновременно реагирует с неким недиагносцированным веществом и высвобождается из этого вещества. Таким образом, хотя и сильно упрощенная, модель, показанная на фиг. 1,*б*, явно лучше согласуется с наблюдениями фосфорного цикла в воде эпилимниона, чем модель, показанная на фиг. 1,*а*.

Наиболее очевидное упрощение модели, показанной на фиг. 1,*б*, состоит в том, что весь КФ включен в один блок. Это не согласуется с упомянутым ранее наблюдением, что ^{32}P поглощается ультрапланктоном, так как это заставляет нас не делать различий между сетным фитоном и зоопланктоном и нанно- и ультрапланктоном. Чемберлен [8] отметил другое наблюдение, которое вынуждает подразделить КФ на два блока. Он распределил $^{32}PO_4$ равномерно по всему эпилимниону небольшого дистрофного озера и затем измерил удельную активность различных блоков лимнического фосфора. Через 5 ч после добавления $^{32}PO_4$ было установлено, что он ассоциируется главным образом с КФ (<70 мкм), но в течение периода около 10 суток сетный планктон и наннопланктон стали изотопически равновесными (фиг. 3). Хотя разброс точек не позволяет сделать детального анализа, время оборота КФ(>70 мкм), очевидно, гораздо продолжительнее времени оборота КФ(<70 мкм). Таким образом, мы можем выделить по крайней мере два корпускулярных блока: один, схватывающий мельчайшие организмы, которые быстро возвращают фосфор в круговорот, и другой, охватывающий более крупные организмы, которые делают это медленно. Понять особенности этих блоков можно, рассмотрев вопросы биологии лимнической системы и регенерации фосфора.

Механизмы, обусловливающие возвращение фосфора в раствор

Из возможных механизмов, обусловливающих возвращение фосфора в водоем, три считают важными: а) прямое высвобождение фосфора ультрапланктоном; б) выделение фосфора зоопланктоном; в) ферментативный гидролиз органических соединений фосфора, выделяемых

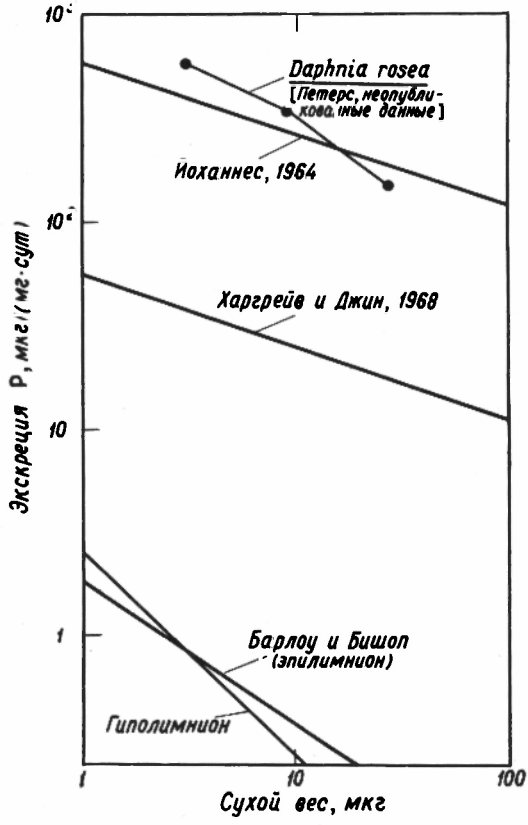
организмами, либо образующихся при автолизе или разложении мертвого планктона. Различные исследователи по разному оценивали значение каждого из этих механизмов как источника PO_4 – P, но систематический анализ относительного значения каждого из них не был возможен, а порой невозможен и сейчас. Тем не менее может оказаться полезным обсудить предыдущие выводы и попытаться дать некоторые предварительные обобщения, основанные на последних данных.

Первый вывод, который легче всего отвергнуть, этот вывод Риглера [55]. Он сравнил кинетику потребления $^{32}PO_4$ ультрапланктоном с высвобождением PO_4 – P одним зоопланктоном и заключил, что вы свобождение фосфора зоопланктоном ничтожно по сравнению с прямым высвобождением фосфора ультрапланктоном. При этом подходе были допущены две ошибки, и обе они умаляют роль зоопланктона. Во-первых, как отметил Йоханнес [33], предположение о том, что выделение фосфора на единицу веса не зависит от размера тела, ошибочно, так как более мелкие организмы выделяют больше фосфора на единицу веса, чем крупные. Эта ошибка в совокупности с использованием скоростей выделения, измеренных на ракообразном (Daphnia magna), более крупном, чем лимнические зоопланктеры, привела к слишком заниженной оценке выделения фосфора сообществом зоопланктона. Во-вторых, количество высвобожденного фосфора из бактерий и водорослей было вычислено, исходя из предположения, что оно приблизительно равно скорости потребления, которая, в свою очередь, равна константе скорости потребления $^{32}PO_4$, умноженной на концентрацию РРФ. Поскольку в исследованных озерах РРФ, вероятно, превышает PO_4 – P в 100 раз, высвобождение PO_4 – P ультрапланктоном было бы соответственно завышено.

До тех пор пока не появится возможность измерять PO_4 – P количественно, для оценки непосредственного высвобождения фосфора ультрапланктоном должен применяться другой метод. Я буду использовать результаты неопубликованных экспериментов по измерению скорости высвобождения ^{32}P из сестона. Радиоактивный фосфат был добавлен в небольшую пробу озерной воды,и по истечении 5 – 45 мин раствор был осторожно профильтрован через фильтр с размером пор 0,45 мкм в патроне, предназначенном для того, чтобы нерадиоактивная отфильтрованная вода могла омывать клетки и проходить через фильтр, в то время как счетчиком Гейгера – Мюллера над фильтром постоянно замерялась радиоактивность слоя планктона. Таким способом измерялся смыв ^{32}P, недавно ассимилированного из ультрапланктона. Результаты неопределенны, так как они свидетельствуют о быстрой начальной

потере в течение нескольких минут, за которой следует медленная экспоненциальная потеря до конца эксперимента по истечении 3 ч. Пока еще нет основы для объяснения быстрой начальной потери ($k = 6{,}8\ ч^{-1}$), которая может быть вызвана: а) разрушением клетки, б) потерями из триптона, в) десорбцией ^{32}P из мембранного фильтра, г) потерями из блока внутриклеточных отсеков, характеризующихся быстрым обменом. Если пренебречь быстрой начальной потерей, а для объяснения медленной последующей потери постулировать смыв из системы, состоящей из одного блока, то в таком случае константа скорости потери, рассчитанная из уравнения (1), варьирует от 0,006 до 0,046 $ч^{-1}$ для различных озер и в среднем составляет 0,019 $ч^{-1}$. Эта величина, хотя и предварительная, используется здесь как оценка непосредственного высвобождения фосфора – в виде фракции, умноженной на время в степени –1 (форма не установлена), – из мелкого фито- и бактериопланктона и сравнивается с высвобождением фосфора из зоопланктона.

Для измерения количества фосфора, регенерируемого зоопланктоном, можно использовать два подхода. При первом измеряются экскреции отдельных видов зоопланктона либо путем изоляции животных и химического определения повышения содержания фосфора в окружающей среде, либо измерением высвобожденного ^{32}P из одинаково меченных животных. Результаты нескольких исследований с применением этих методов нанесены на диаграмму фиг. 4. Различные результаты согласуются только в том, что экскреция на единицу веса тела уменьшается с возрастанием размера животного. Это взаимоотношение сохраняется как внутри одного вида (Петерс, устное сообщение), так и между различными видами (Йоханнес [33], Барлоу и Бишоп [3], Харгрейв и Джин [26]). Однако эти результаты не имеют большой ценности в общей модели, так как они различаются по величине более чем два порядка. Пока еще нет основания для того, чтобы установить, реальны ли эти различия и отражают ли они чрезвычайно высокую изменчивость экскреции фосфора с изменением условий среды, такими, как поступление пищи или содержание фосфора в пище, или эти различия обусловлены артефактами. О влиянии артефактов свидетельствует то, что наиболее высокие скорости получены при применении изотопного метода (Петерс, Йоханнес), а наиболее низкие – обычно при применении химических методов анализа (Барлоу и Бишоп, Харгрейв и Джин). Неполное мечение, при котором удельная активность блока с быстрым обменом была выше удельной активности блока с медленным обменом, могло вызвать ошибку с положительным знаком, а рециркуляция фосфора при длительных экспериментах с применением



Фиг. 4. Экскреция фосфора зоопланктоном по замерам различных авторов.
Приведены только те данные, которые отражают влияние размеров. Имеется также много дополнительных индивидуальных величин, которые попадают в тот же (широкий) диапазон, что и приводимые величины. Данные Йоханнеса об эквивалентном времени экскреции на один организм были пересчитаны (линия регрессии Йоханнеса, $\log$ BEET = 0,33$\log$W + 0,6) при допущении, что содержание фосфора равно 1% сухого веса.

химических анализов могла привести к ошибке с отрицательным знаком. Другая проблема состоит в том, что не было применено никакого экспериментального варианта по отношению к нормальным концентрациям пищи животных при ее естественном поступлении.

По этим причинам я отвергаю данные, показанные на фиг. 4, и использую косвенный метод расчета регенерации фосфора из данных по скоростям выедания для зоопланктона, полученным in situ. Как

показано выше, ультрапланктон потребляет PO_4 – P наиболее быстро. Так как потребление фосфора популяцией данного вида связано с потерей фосфора этой же популяцией и с оборотом биомассы, неудивительно, что исследования режима питания зоопланктона показали существование интенсивного выедания ультрапланктона, а не сетного фитопланктона [6, 21, 24]. В стационарной системе, в которой биомасса ультрапланктона и зоопланктона постоянна или изменяется очень медленно, можно ожидать, что весь фосфор, ассимилированный зоопланктоном, должен выделяться обратно в воду. Поэтому измерение скорости выедания и скорости ассимиляции ультрапланктона сообществом зоопланктона можно использовать для вычисления фракции ультрапланктонного фосфора, возвращенного в воду в единицу времени "травоядным" зоопланктоном. Недавно Хейни [24] разработал быстрый метод измерения скорости выедания для всего сообщества зоопланктона in situ (исключая животных размером менее 70 мкм). Он применил этот метод при исследовании эвтрофного озера и измерил скорость, с которой выедались бактерии (*Pseudomonas flourescens*), небольшие водоросли (*Chlamydomonas sp.*), дрожжи (*Rhodotorula glutinis*). Хотя скорости выедания колеблются на протяжении лета, частицы пищи трех размеров выедались приблизительно с одинаковой скоростью. Средняя константа выедания (фракция мелких частиц, съеденная в единицу времени) для трофогенной зоны во время летней стратификации составила 0,033 $ч^{-1}$. Таким образом, если бы зоопланктон ассимилировал фосфор из пищи с эффективностью 100%, то константа скорости потери фосфора из ультрапланктона, обусловленная *только выеданием*, составила бы 0,033 $ч^{-1}$. Имеется несколько замеров эффективности ассимиляции фосфора, но работы Маршалла и Орра [43], Корнера и др. [16] на морских бокоплавах показали, что величина 60 – 70% вполне приемлема. Она согласуется с величиной 60%, предложенной Коновером [13, 14] в качестве приблизительной эффективности ассимиляции зоопланктоном углерода. Если принять, что эффективность ассимиляции фосфора всем сообществом зоопланктона равна 60%, то константа скорости потери фосфора, обусловленная выеданием, была бы 0,02 $ч^{-1}$. Поэтому до проверки допущений, от которых зависят приведенные выше расчеты, можно сделать предварительный вывод о том, что непосредственное высвобождение фосфора из ультрапланктона (0,019 $ч^{-1}$) и выделение фосфора зоопланктоном представляют собой в одинаковой степени важные механизмы регенерации фосфора в трофогенной зоне эвтрофных озер во время летней стратификации.

Следует отметить, что константы скорости нельзя превратить в потоки фосфора, так как размер блока ультрапланктона неизвестен. Неизвестна также судьба неассимилированного фосфора. Возможно, часть этого фосфора теряется в трофогенной зоне в виде фекалий, часть вновь переходит во взвешенное состояние в виде детрита и часть входит в состав живых клеток. Наконец, нет единого мнения по поводу форм, в которых фосфор выделяется зоопланктоном, несмотря на то что проводились исследования с целью лишь показать, какая фракция выделенного фосфора представлена РРФ и РНФ. Оценки изменяются от 100% РРФ [55] до 26,6% РРФ [26]. По результатам последней работы Батлера и др. [7], 71 – 87% выделенного фосфора было представлено РРФ. Если Батлер и др. правы в том, что высокие значения РНФ – это артефакты, обусловленные загрязнением выделенного фосфора, то вероятно, что бо́льшая часть выделенного фосфора легко доступна для повторного потребления ультрапланктоном.

Третий возможный источник неорганического фосфора, который привлек внимание исследователей, – это гидролиз органических фосфорных соединений фосфатазами, присутствующими в воде и на поверхности клеток. К сожалению, значение этого механизма регенерации по отношению к двум другим оценить невозможно. Прежде всего было показано, что фосфор мертвого зоопланктона быстро возвращается в раствор [15, 20]. Для того чтобы оценить значение этого наблюдения, мы должны знать скорость естественной гибели зоопланктона, исключая гибель от хищников. Хотя Холл [23] и Таппа [64] показали, что в середине лета величина смертности *Daphnia* может составлять 0,25 $сут^{-1}$, они не уточнили, какая часть погибает от хищников.

Было показано, что природные воды содержат фосфатазы, высвободившиеся из мертвых организмов [62] и образованных живыми [42] зоопланктерами, а также некоторыми водорослями и бактериями [47]. Однако Риглер [55], хотя и подтвердил экскрецию фосфатаз зоопланктоном, не смог продемонстрировать гидролиз природных фосфорных эфиров. Более поздние работы Овербека и Бабензиена [48], а также Бермана [4] отчетливо продемонстрировали активность фосфатаз в цельной озерной воде и в бесклеточных фильтратах природных вод, но они не дали никакой информации о природной скорости регенерации PO_4 – P этими фосфатазами. Это объясняется тем, что все эксперименты Овербека и Бабензиена связаны с добавлением искусственных субстратов для ферментов. Берман провел некоторые эксперименты без добавления искусственных субстратов, но в этих экспериментах

он использовал цельную воду озера, насыщенную хлороформом. В этих экспериментах повышение РРФ было, возможно, частично обусловлено гидролизом природных фосфатных эфиров, а также автолизом органических соединений фосфора, выделенных из организмов, убитых хлороформом, или присутствующих внутри этих организмов.

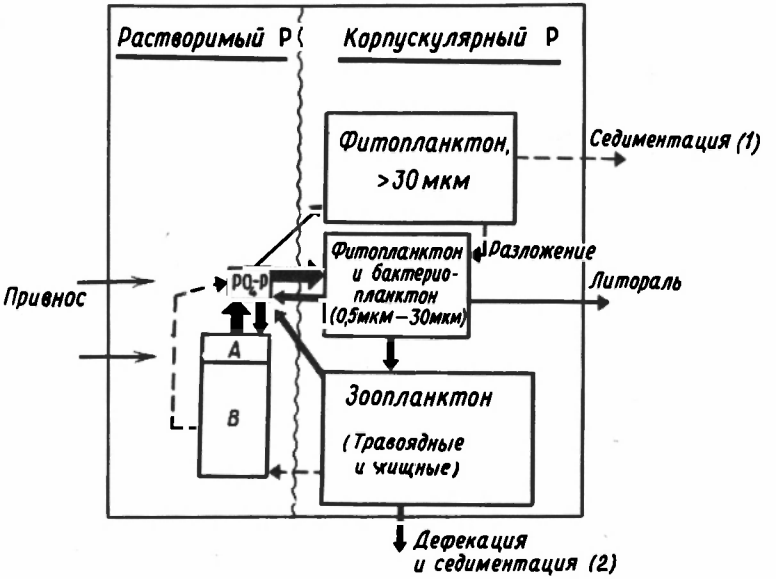
Дальнейшая интерпретация результатов этих экспериментов еще более запутывается исследованиями Кюнцлера и Перраса [37], которые показали, что некоторые морские водоросли обладают фосфатазами, прочно связанными с поверхностью клетки. Это позволяет водоросли использовать PO_4 – P, входящий в состав фосфатных эфиров, возможно, без предварительного высвобождения PO_4 – P в раствор. Поэтому мы еще не знаем нормальной скорости регенерации PO_4 – P фосфатазами, хотя знаем, что фосфатазы, способные гидролизовать ряд органических соединений фосфора, существуют в природных водах. До тех пор, пока не будут проведены более сложные эксперименты, нельзя оценить значение фосфатаз по отношению к другим, рассмотренным выше механизмам.

Простая модель фосфорного цикла в эпилимнионе

Цикл фосфора в эпилимнионе показан на фиг. 5. Здесь не указаны какие-либо константы скоростей, так как исследования проведены в слишком небольшом количестве озер, чтобы дать какие-либо указания о пределах изменений. Кроме того, в системе, состоящей из многих блоков, метод вычисления констант скоростей зависит от схематической модели системы, а пока еще эта модель очень условна. Тем не менее стрелки, показывающие направление потоков фосфора, изображены различной толщины для того, чтобы иметь представление о значении каждого потока фосфора, которые, очевидно, доминируют в фосфорном цикле. Активный обмен фосфора, показанный между блоком PO_4 – P и блоком раствора А недиагносцированного состава, имеет переменное значение. Быстрое потребление PO_4 – P ультрапланктоном, по-видимому, имеет общий характер. Приблизительно одинаковые количества фосфора, потребленные ультрапланктоном, регенерируются непосредственным высвобождением и в результате выедания зоопланктоном. Большая часть фосфора, выделенная зоопланктоном, в итоге регенерируется в виде PO_4 – P, хотя часть может выделяться в виде органических соединений фосфора.

Роль самой крупной фракции РНФ (В) в фосфорном цикле неясна, хотя возможно, что бо́льшая часть этого материала присутствует в коллоидной форме или ассоциируется с мелкими частицами (0,1 – 0,45 мкм).

Фосфатазы, способные к гидролизу фосфорных эфиров, присутствуют в воде, но концентрация субстрата и степень гидролиза органического фосфора пока еще неизвестны. Фитопланктон (> 30 мкм) представлен большим блоком, через который фосфор обращается относительно медленно и откуда фосфор преимущественно регенерируется в результате разложения.



Фиг. 5. Схема фосфорного цикла в эпилимнионе эвтрофных озер.
Толщина стрелок дает представление о значении различных потоков. Штриховые стрелки обозначают потоки, значение которых не определено. Растворимый фосфор, кроме PO_4 — P, подразделен на A и B для того, чтобы показать, что A — часть, обменивающаяся с PO_4 — P, представляет собой всего лишь небольшую фракцию общего фосфора и что эта часть, вероятно, отличается от материала, высвобождаемого зоопланктоном (B).

Хотя эта модель имеет бесчисленные ограничения, здесь упоминаются только некоторые из них. Она применима только к эвтрофным озерам в период летней стратификации. Относительные количества фосфора в различных блоках не установлены и в действительности вряд ли остаются постоянными. Химическая и физическая природа РНФ все еще в значительной степени неизвестна, так же как и роль этого материала в экономике фосфора в трофогенной зоне. Ценность этой модели состоит в том, что она подтверждает переменный характер

фонда PO_4 – P, показывает необходимость рассматривать фитопланктон как состоящий по крайней мере из двух блоков и демонстрирует возможность взаимодействия между PO_4 – P и некоторыми компонентами фонда РНФ.

ФОСФОРНЫЙ ЦИКЛ ВО ВСЕМ ОЗЕРЕ

Ранние исследования методом меченых автомов

В предыдущем разделе я рассматривал эпилимнион, как если бы он был закрытой системой, но это сделано лишь для упрощения изложения. Быстрый вынос фосфора из вод эпилимниона убедительно продемонстрирован опытами Эйнзеля [17] по удобрениям в озере Шлейн. В то же время Хатчинсон [29] формализовал концепцию об эпилимнионе как об открытой системе, постулируя однонаправленное движение фосфора из прибрежных осадков в эпилимнион и потерю фосфора, обусловленную главным образом присутствием его в составе фекалий зоопланктона при поступлении фосфора из эпилимниона в гиполимнион и глубоководные осадки. Дальнейший прогресс в понимании этих процессов не был достигнут, пока Хатчинсон и Боуэн [31, 32] в результате своих новаторских экспериментов с мечеными атомами не ввели методику, которая позволила демонстрировать движение фосфора из одной части озера в другую и которая теоретически дала возможность разработать и испытать модели фосфорного цикла в озерах. Однако самые ранние исследования [10, 32, 27, 54] запутывают, а не проясняют наши концепции. Поэтому я попытаюсь оценить эти исследования, прежде чем представить более позднюю и более поучительную работу Чемберлена [8].

Хатчинсон и Боуэн [32] анализировали свои результаты, рассматривая озеро как объект, состоящий из трех функциональных блоков: эпилимниона, куда добавлялись меченые атомы; прибрежной зоны; воды плюс осадки ниже эпилимниона (фактически они подразделили глубинные воды на шесть слоев, но обнаружили, что такое подразделение мало помогает интерпретации результатов). Согласно полученным ими результатам, в промежутке времени от 1-й до 4-й недель после добавления меченых атомов в эпилимнион количество ^{32}P в эпилимнионе уменьшилось, тогда как количество ^{32}P в открытой воде всего озера увеличилось на 20%. В течение этого периода определенно происходило движение фосфора из эпилимниона в более глубинные слои озера. Однако не было доказано никаких признаков движения фосфора из озера или в прибрежные твердые осадки, так как не было

уменьшения количества ^{32}P в открытой воде. В действительности валовое количество фосфора, по-видимому, увеличилось в течение этого периода.

При попытке реконструировать события в течение первой недели эксперимента встречаются серьезные трудности. Хатчинсон и Боуэн [32] утверждают, что в это время не было значительной потери ^{32}P из открытой воды, но это трудно согласовать с их описанием методов исследования. Количество добавленного ^{32}P составляло 70 мКи, или $^1/_5$ единицы облучения 350 мКи. Это количество должно давать от $1{,}3 \cdot 10^9$ до $3{,}9 \cdot 10^9$ распадов в секунду. Действительную радиоактивность нельзя дать более точно, так как сдвиги радиоизотопов в то время могли отличаться более чем на 50% от установленного количества. Отсчеты на стандартах уранилацетата такого же веса, как и использованные Хатчинсоном и Боуэном, показали, что эффективность их отсчета составляла по крайней мере 10%. Поэтому минимальный отсчет, который должен был дать их образец на 8 августа (один полураспад после даты, когда он был получен), составлял $1{,}3 \cdot 10^9 \cdot 60 \times \times 1/10 \cdot 1/2 = 3{,}9 \cdot 10^9$ имп/мин, тогда как упомянутые авторы сообщили, что было добавлено $1{,}35 \cdot 10^9$ имп/мин. В итоге имеется некоторая неопределенность в отношении количества добавленного ^{32}P, и нельзя быть уверенным, что не было потерь ^{32}P из открытой воды в течение первой недели, так как в это время пробы не отбирались. Если действительное количество добавленного ^{32}P было больше $1{,}35 \cdot 10^9$ имп/мин, то можно легко объяснить тот факт, что количество ^{32}P, транспортируемого в гиполимнион, в 5 раз больше на протяжении первой недели, чем в последующие.

Коффин и др. [10] провели подобный эксперимент в небольшом (0,3 га) окисленно-болотном озере, и впоследствии Хейс и др. [27] сообщили о другом эксперименте, проведенном в нестратифицированном олиготрофном озере. Оба эти эксперимента не добавили ничего существенного в модель циркуляции фосфора между различными сообществами, так как метод разделения озер на блоки был неподходящ для этих целей. Рассматриваемые блоки были представлены: а) РФ в открытой воде и б) всеми другими формами фосфора в системе. Второй блок предположительно включал весь КФ в открытой воде и весь фосфор, ассоциированный с осадками и с прибрежными и бентосными организмами в озерах. Если это справедливо, то кинетика должна определяться преимущественно быстрым потреблением $^{32}PO_4$ ультрапланктоном и время оборота должно быть порядка 10 – 100мин, а не

7,6 сут в болотном озере и 4,5 сут в нестратифицированном озере, как это вычислено Хейсом и др. [27].

Это различие легко объяснить, потому что измеренный ^{32}P ассоциируется не только с РФ, но также с ультрапланктоном (например, с бактериями) и ультратриптоном. Это не следует с очевидностью из публикаций. Однако Хейс и др. [27] утверждают, что "до анализа все пробы (воды) были профильтрованы" , а Хейс (устное сообщение) заявил, что для этой цели использовалась фильтровальная бумага. Таким образом, блок, обычно называемый этими авторами "озерная вода", включает не только РФ, но также КФ достаточно малых размеров для того, чтобы пройти через фильтровальную бумагу. Далее, читатель может быть запутан еще больше, так как в одном месте авторы пишут о том, что движение ^{32}P происходило из открытой воды в *Sphagnum* [27], а в другом – как будто это движение происходило из РРФ в весь КФ [27, стр. 214].

Ясно, что использованные методы не позволяют делать количественных выводов о перемещении фосфора между открытой водой и побережьем или между эпилимнионом и гиполимнионом.Тем не менее эти работы создают впечатление, что фосфорный цикл определяется равновесным обменом фосфора между открытой водой и твердым материалом, ассоциированным с прибрежными и бентосными зонами. Эта модель независимо от того, подтверждается она фактами или нет, совершенно отлична от модели Хатчинсона.

Наконец, Риглер [54] привел результаты эксперимента, проведенного в болотном дистрофном озере. Он использовал метод Хатчинсона и Боуэна [32] по разделению озера на блоки, но в этом эксперименте были измерены потери ^{32}P при истечении вод озера, а также при поступлении ^{32}P в осадки, расположенные ниже эпилимниона. Прибрежная зона была единственным незамеренным блоком. Спустя 4 нед 88% ^{32}P было вынесено из эпилимниона: 1,2% – через исток, 11% – в глубинные слои озера и 3% – в осадки, залегающие ниже эпилимниона; 74% невосстановленного ^{32}P поступило, вероятно, в прибрежную зону. Так как на протяжении этого периода валовое содержание фосфора повысилось, Риглер постулировал существование системы равновесного обмена между мобильным фосфором воды и планктона в эпилимнионе и фосфором твердого материала в прибрежной зоне и вычислил время оборота подвижного фонда фосфора в эпилимнионе, равное 3,6 сут. Эта модель очень близка к модели, предложенной Хейсом и др. [27], но так же, как и предшествующие модели, она не подтверждается экспериментальными данными. Наиболее серьезная ошибка, допущенная в

этой работе и впоследствии подмеченная Чемберленом [8], состоит в том, что не была проанализирована кинетика потери меченых атомов из эпилимниона и что эта кинетика не согласуется с моделью обмена, состоящей из двух блоков.

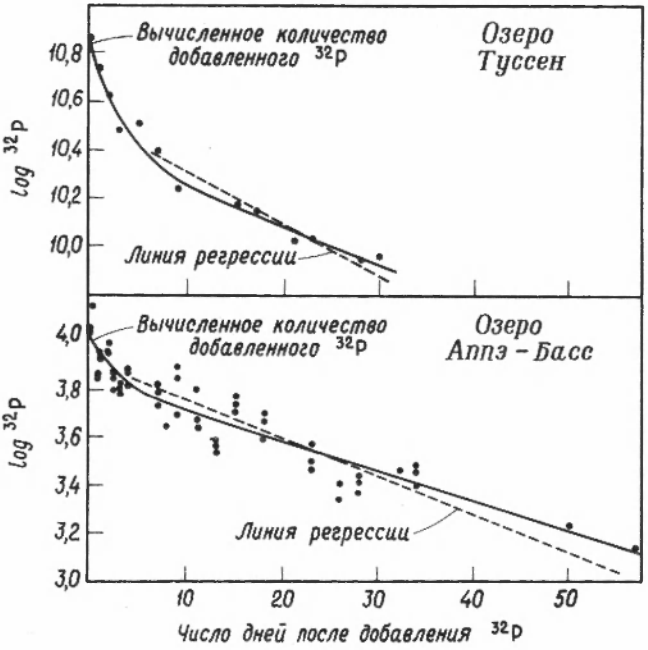
Таким образом, к 1956 г. литература была обременена тремя различными моделями, каждая из которых была основана на несовершенных экспериментальных данных и (или) на ошибочном анализе результатов.

Качественная модель фосфорного цикла

Чемберлен [8] провел эксперимент, основанный на распределении $^{32}PO_4$ в эпилимнионе дистрофного озера (озеро Аппэ-Басс) площадью 5,8 га и максимальной глубиной 9 м. Этот эксперимент превосходит предыдущие в нескольких отношениях. Прежде всего, Чемберлен добавил достаточное количество меченых атомов для того, чтобы способствовать точному измерению $^{32}PO_4$, остающегося в эпилимнионе в течение 2 мес. Во-вторых, он продемонстрировал, что эпилимнион был в стационарном состоянии по отношению к фосфору, и в пределах эпилимниона измерил удельную активность нескольких оперативно определенных субблоков. Наконец, в отличие от предыдущих исследователей он более строго проанализировал свои результаты и результаты экспериментов, полученных ранее.

Его вклад в исследование проблемы существен в том отношении, что он показал, что кинетика потери ^{32}P из эпилимниона не согласуется с той, которая предсказана на основе простой модели обмена, состоящей из двух блоков. Проанализировав заново результаты Риглера [54], Чемберлен продемонстрировал, что они вопреки интерпретации Риглера также не соответствуют этой модели. Его результаты (фиг. 6) показали, что а) потерю ^{32}P нельзя выразить одним экспоненциальным членом [см., например, уравнение (1)] и она имеет двучленный характер [уравнение (2)]; б) более медленная экспоненциальная потеря продолжается до конца каждого эксперимента. Таким образом, нет больше необходимости постулировать обмен фосфора между эпилимнионом и одним литоральным блоком, но необходимо постулировать систему, охватывающую более двух блоков. Опять же было много возможных способов модификации модели для того, чтобы привести ее в соответствие с наблюдаемой кинетикой, но два наблюдения подтверждают, что подход Чемберлена к подразделению эпилимниона был разумным. Во-первых, одно из допущений метода анализа блоковых моделей состоит в том, что блок, в который добавляются меченые атомы, становится равномерно меченным при $t = 0$. Результаты

Риглера [54] и Чемберлена (фиг. 3) свидетельствуют о том, что это положение неприемлемо для ^{32}P, добавленного в эпилимнион. Вначале почти весь ^{32}P входит в состав КФ(< 70 мкм) и только по истечении 5 – 10 сут КФ(> 70 мкм) становится равновесным с мечеными атомами. Уже этот факт говорит о том, что эпилимнион не может рассматриваться как один блок. Так как период, когда КФ(< 70 мкм) имел высокую удельную активность, соответствует периоду быстрой потери



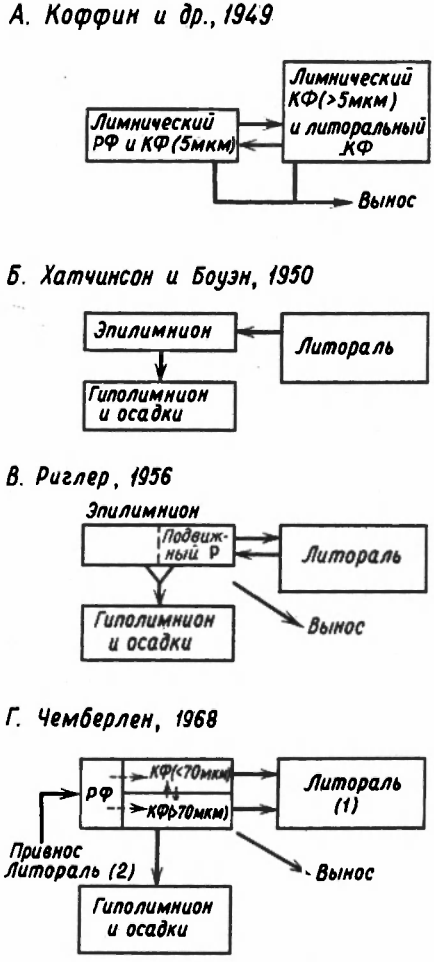
Фиг. 6. Потеря ^{32}P из эпилимниона в озерах Туссен и Аппэ-Басс.
Диаграмма заимствована у Чемберлена [8] и модифицирована. Сплошные линии нанесены на глаз. Линии регрессии вычислены Чемберленом, причем при вычислении линии регрессии для озера Туссен использовались только данные с 7-го по 30-й день.

^{32}P, Чемберлен предположил, что фосфор выносится из эпилимниона в виде КФ и что потери КФ(< 70 мкм) происходят гораздо быстрей, чем потери КФ(> 70 мкм). Во-вторых, Конфер [12], изучая бюджет фосфора в 200-литровых водоемах с открытой системой, наблюдал кинетику потери $^{32}PO_4$ из открытой воды, подобную той, которая показана на фиг. 6. Добавив в открытую воду ряд частиц, содержащих меченые атомы, он продемонстрировал быстрое удаление этих частиц и поглощение

литоральным материалом (в данном случае это слой нитчатых водорослей с находящимися в нем коловратками и простейшими) и установил максимально высокую скорость удаления (3,85 сут) для самых мелких частиц.

На фиг. 7 показана модель Чемберлена, основанная на гипотезе большого круговорота фосфора, а также модели Коффина и др. [10], Хатчинсона и Боуэна [32] и Риглера [54]. На фиг. 7,*Г* литоральная зона подразделена только для того, чтобы показать, что нет никаких признаков возвращения ^{32}P из литоральной зоны в эпилимнион. Однако не исключено существование обмена фосфора между эпилимнионом и одним литоральным блоком при условии, что количество фосфора в литоральном блоке, в котором происходит обмен, настолько больше, чем в эпилимнионе, что через 2 мес он все еще имел бы ничтожную удельную активность. В этом случае также нельзя было бы измерить количество ^{32}P, возвращенного в эпилимнион.

Среди очевидных недостатков модели, показанной на фиг. 7,*Г*, один заключается в том, что эта модель никак не отражает любой поток РФ из эпилимниона в литоральную зону. Он не отражен не потому, что такой механизм невозможен, а потому что отсутствуют признаки такого потока. Безусловно, работы



Фиг. 7. Четыре модели циркуляции фосфора в озерах.

"Мобильный Р" Риглера был и остается неопределенной величиной. В модели Чемберлена цикл фосфора в эпилимнионе в значительной степени упрощен. Если стрелка не касается прямоугольника, то это свидетельствует о том, что субблок, из которого поступает фосфор, неизвестен. В модель Чемберлена включен второй литоральный блок, хотя, судя по данным, полученным методом меченых атомов, это не требуется.

Коффина и др. [10] и Хатчинсона и Боуэна [32] показали, что литоральные водоросли и макрофиты содержали ^{32}P вскоре после добавления его в воду. Хотя эти растения, вероятно, получали ^{32}P в виде РФ, пока еще нет способа, позволяющего различать прямое потребление лимнического РФ и потребление РФ, регенерируемого в литоральной зоне из лимнического КФ.

Другой недостаток этой модели состоит в том, что она не предполагает установления генезиса или природы фосфора, поступающего в эпилимнион. Хотя почти нет никакой информации о природе фосфора, поступающего в инфильтрационные озера[1], Чемберлен предложил интересную гипотезу, объясняющую, почему удельная активность РФ(< 0,1 мкм) во время экспериментов в озере Аппэ-Басс была постоянно значительно ниже, чем удельная активность других блоков эпилимнического фосфора. Он установил, что это различие можно объяснить несколькими путями. Оно могло быть обусловлено систематической положительной ошибкой, допущенной при химическом анализе РФ(< 0,1 мкм), либо значительная часть фосфора в этом блоке могла вообще не входить в фосфорный цикл. Однако в результате тщательного анализа времени оборота фосфора в сестоне и эпилимнионе Чемберлен обнаружил, что различие, равное по величине наблюдаемому, могло иметь место в случае, если весь фосфор, поступающий в эпилимнион, за исключением $PO_4 - P$, не был мечен как РФ(< 0,1 мкм). Это привлекательная гипотеза, но она еще не проверена.

Показано, что движение фосфора между эпилимнионом и глубинными водами было однонаправленным. Это согласуется с моделью Хатчинсона и заключениями Мак-Картера и др. [45], которые добавили ^{32}P в гиполимнион озера Тирдроп и установили ничтожные количества ^{32}P в фильтрате поверхностной воды, пропущенной через бумажный фильтр. Однако сравнение результатов, полученных Коффином и др. [10], которые ранее добавили в поверхностные воды озера Тирдроп такое же количество ^{32}P, с данными Мак-Картера и др. [45] выявляет несколько поразительных несоответствий. Если поток фосфора через металимнион был однонаправленным, то можно бы ожидать отсутствие ^{32}P в эпилимнических организмах во время экспериментов Мак-Картера и др. [45]. Но результаты экспериментов не подтверждают этих предположений.

[1] Вообще близповерхностному притоку уделялось недостаточное внимание. По оценкам Брунскилла и Ладлэма [5], озеро Фэйетвилль-Грин с дренажной площадью около 4,3 км^2 более 50% притока воды получает за счет инфильтрации. Если нужно установить характер и количество привносимого фосфора, то близповерхностный приток следует изучить в такой же мере, как и поверхностный, или же для изучения должны быть выбраны также те озера, в которых паралимнические условия понижают инфильтрацию.

Все организмы эпилимниона были радиоактивны. Хотя губки содержали всего лишь 1/400 того количества ^{32}P, которое отмечалось во время эксперимента Коффина и др., *Sphagnum*, нитчатые водоросли и зоопланктон содержали 1/14 этого количества ^{32}P. Это свидетельствует о том, что во время эксперимента Мак-Картера и других значительное количество ^{32}P достигло поверхности воды, по-видимому, в корпускулярной форме, которую нельзя установить в профильтрованной воде. К сожалению, ни в одной статье не были опубликованы данные по содержанию фосфора в воде во время проведения эксперимента. Следовательно, нельзя дать даже грубую оценку количества фосфора, движущегося вверх и вниз. Даже при отсутствии надежных доказательств все же резонно предполагать, что большее количество фосфора движется вниз, чем вверх, через металимнион. Однако однонаправленное движение фосфора, постулированное Хатчинсоном и показанное на фиг. 7,*Г*, не является строго правильным.

Оценка констант скоростей

Одно из следствий работы Чемберлена заключается в том, что мы сейчас должны рассматривать озеро как систему, состоящую из четырех блоков, если хотим проанализировать результаты экспериментов с мечеными атомами ^{32}P для всего озера. Хотя связанные с этой проблемой математические трудности, по-видимому, не были непреодолимыми, имеющиеся в наличии данные недостаточны, чтобы вычислить истинные константы скоростей движения фосфора из эпилимниона в литоральную зону и гиполимнион. Кроме того, представляется очевидным, что одно только повторение экспериментов с мечеными атомами для всего озера не даст возможности вычислить эти константы скоростей. Вместо этого необходимо проводить больше исследований, специально нацеленных на выяснение гипотетических путей фосфора в фосфорном цикле, на проверку существующих и разработку более реальных моделей.

Хотя нельзя вычислить точно константы скоростей потери фосфора из эпилимниона, полезно знать хотя бы приблизительные величины этих констант. Чемберлен попытался получить эти величины, сделав несколько упрощающих допущений. Он совершенно справедливо заключил, что время оборота мобильного фосфора в эпилимнионе, равное 3,6 сут ($k_{\text{вынос}} = 0{,}28$ сут$^{-1}$), не имеет смысла, и для того, чтобы вычислить $k_{\text{вынос}}$, следует использовать конечную, а не начальную скорость потери меченых атомов. В табл. 1 приведены данные Чемберлена по времени оборота ($1/k_{\text{вынос}}$) эпилимнического фосфора, но константы скоростей потери фосфора в результате поступления в лито-

ральную и глубоководную зоны были пересчитаны. Причины отказа от величин и упрощений Чемберлена, обусловливающие образование новых величин, изложены в приложении. Табл. 1 показывает, что время оборота фосфора в эпилимнионе изменяется от 20 до 45 сут. Оно обратно пропорционально площади озера и субъективной оценке литоральной растительности. К сожалению, приблизительная величина относительной потери фосфора в результате поступления в литоральную и глубоководную зоны может быть установлена только для двух озер, но и

Таблица 1

Сравнение трех озер и расчетные константы скоростей транспортировки фосфора в них [1]

Озеро	Площадь, га	Литоральная растительность, порядок	Время оборота фосфора, сут	Константы скоростей		
				$k_{\text{вынос}}$	k_{EH}	k_{EL}
Туссен [53]	4,7	1	20	0,05	0,01	0,04
Аппэ-Басс [8]	5,8	2	27	0,04	—	—
Линспи-Понд [32]	9,4	3	45	0,02	0,02	0

[1] Озера расположены в порядке уменьшения количества литоральной растительности, оцененной приблизительно.

$k_{\text{вынос}}$ — константа скорости валовой транспортировки фосфора из эпилимниона.

k_{EH} — константа скорости транспортировки фосфора из эпилимниона в гиполимнион.

k_{EL} — константа скорости транспортировки фосфора из эпилимниона в литоральную зону.

эти величины различаются значительно. Для озера Линсли-Понд не установлена потеря фосфора при переходе его в литоральную зону, а для озера Туссен отмечается, что 4% валового фосфора эпилимниона поступает в литоральную зону каждый день. Возможно, потеря фосфора при переходе его в литоральную зону зависит от отношения между объемом эпилимниона и количеством биомассы в литоральной зоне. Наблюдения Конфера [12], касающиеся фосфорного цикла в небольших (200 л) искусственных водоемах, безусловно, согласуются с этой интерпретацией. Величины Конфера, вычисленные для чистого суточного движения фосфора из открытой воды в "литоральную" зону, попадают в диапазон 0,12 – 0,37, что значительно выше общей потери фосфора в озере Туссен. Он также показал, что потеря фосфора при переходе его в "литоральную" зону увеличивается по мере увеличения количества биомассы нитчатых водорослей.

Характер движения фосфора вниз, которое, как обычно полагают, вызвано седиментацией корпускулярного вещества, такого, как водорослевые клетки и фекальные комочки, был более сходен в этих двух озерах. В озере Туссен ежедневная потеря фосфора составляла 1%, а в озере Линсли-Понд – 2%. Эти цифры близки к величинам, полученным Бошем (см. [19]) из анализов содержания фосфора в ловушках осадков залива Хорев в озере Люцерн[1]. Бош установил, что в трофогенической зоне ежедневно осаждалось 1,4 – 2,5% фосфора. Интересен тот факт, что в различных типах озер фракции ежедневных потерь фосфора при переходе его в глубоководную зону очень близки между собой. Кроме того, потеря фосфора пропорционально валовому количеству присутствующего в воде фосфора была одним из предположений Волленвейдера [66], сделанных при разработке модели фосфорного бюджета озер.

Сходство констант скоростей потери фосфора при переходе в его глубоководную зону также согласуется с результатами, полученными Хатчинсоном [28], и может быть предсказано на основании этих результатов. Он показал, что дефицит ареального гиполимнического O_2 в четырех озерах прямо пропорционален урожаю на корню сестона, выраженному в сухом весе. Можно было бы только предполагать существование такой близкой корреляции, если бы фракции сестона, ежедневно погружающегося в гиполимнион и разлагающегося там, были одинаковы в озерах с различным трофическим статусом. Кроме того, Хатчинсон вычислил константы скоростей потерь сестона, измеренных в калориях. Они составляли 0,031 и 0,033 $сут^{-1}$ в двух озерах, для которых имелись соответствующие данные. Сходство между этими величинами и величинами, рассчитанными для фосфора, безусловно, вселяют оптимизм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ambühl H., Schmid M.*, "Die Bestimmung geringster Mengen von Phosphation im Wasser von Binnenseen", Schweiz. Z. Hydrol., **27**, 172 – 183, 1965.
2. *Arthur C.R., Rigler F.H.*, "A Possible Source of Error in the ^{14}C Method of Measuring Primary Productivity", Limnol. Oceanogr., **12**, 121 – 124, 1967.
3. *Barlow J.B., Bishop J.W.*, "Phosphate Regeneration by Zooplankton in Cayuga Lake", Limnol. Oceanogr., Suppl., **10**, R15 – R24, 1965.
4. *Berman T.*, "Alkaline Phosphatases and Phosphorus Availability in Lake Kinneter", Limnol. Oceanogr., **15**, 663 – 674, 1970.

[1] Гэхтер привел эти результаты в виде процентного содержания КФ. Они были переведены в процентное содержание валового фосфора на основании допущения, что отношения КФ к валовому фосфору были сходны в 1966 и 1967 гг.

5. *Brunskill G.J., Ludlam S.D.*, "Fayetteville Green Lake, New York, I. Physical and Chemical Limnology", Limnol. Oceanogr., **14**, 817 – 829, 1969.
6. *Burns C.W.*, "The Relationship between Body Size of Filter-Feeding Cladocera and the Maximum Size of Particle Ingested", Limnol, Oceanogr., **13**, 675 – 678, 1968.
7. *Butler E.I., Corner E.D.S., Marshall S.M.*, "On the Nutrition and Metabolism of Zooplankton, VI. Feeding Efficiency of *Calanus* in Terms of Nitrogen and Phosphorus", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **49**, 977 – 1001, 1969.
8. *Chamberlain W.M.*, "A Preliminary Investigation of the Nature and Importance of Soluble Phosphorus in the Phosphorus Cycle of Lakes", Ph. D. Thesis, University of Toronto, Canada (Microfilm, National Library of Canada), 232, 1968.
9. *Chamberlain W.M., Shapiro J.*, "On the Biological Significance of Phosphate Analysis; Comparison of Standard and New Methods with a Bioassay", Limnol. Oceanogr., **14**, 921 – 927, 1969.
10. *Coffin C.C., Hayec F.R., Jodrey L.H., Whiteway S.G.*, "Exchange of Materials in a Lake as Studies by the Addition of Radioactive Phosphorus", Can. J. Res. D, **27**, 207 – 222, 1949.
11. *Colebrook J.M.*, "Some Observations of Zooplankton Swarms in Windermere", J. Anim. Ecol., **29**, 241 – 242, 1960.
12. *Confer J.L.*, "The Inter-Relationships among Plankton, Attached Algae, and the Phosphorus Cycle in Artificial Open Systems", Ph. D. Thesis, University of Torono, Canada, 129, 1969.
13. *Conover R.J.*, "Food Relations and Nutrition of Zooplankton", in Symp. Exp. Mar. Ecol., Occasional Publ. 2, University of Rhode Island, Kingston, Rhode Island, 81 – 91, 1964.
14. *Conover R.J.*, "Assimilation of Organic Matter by Zooplankton", Limnol. Oceanogr., **11**, 338 – 345, 1966.
15. *Cooper L.H.N.*, "The Rate of Liberation of Phosphate in Seawater by the Breakdown of Plankton Organisms", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **20**, 197 – 200, 1935.
16. *Corner E.D.S., Cowey C.B., Marshall S.M.*, "On the Nutrition and Metabolism of Zooplankton", V. Feeding Efficiency of *Calanus finmarchicus*", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **47**, 259 – 270, 1967.
17. *Einsele W.*, "Die Umsetzung von zugeführten, anorganischen Phosphat im eutrophen See und ihre Rückwirkung auf seinen Gesamthaushalt", Z. Fish., **39**, 407 – 488, 1941.
18. *Fuhs G.W., Canelli E.*, "Phosphorus-33 Autoradiography Used to Measure Phosphate Uptake by Individual Algae", Limnol. Oceanogr., **15**, 962 – 967, 1972.
19. *Gächter R.*, "Phosphorhaushalt und planktische Primärproduktion im Vierwaldstättersee (Horner Bucht)", Schweiz. Z. Hydrol., **30**, 1 – 66, 1968.
20. *Gardiner A.C.*, "Phosphate Production by Planktonic Animals", J. Consl. Int. Explor. Mer., **12**, 144 – 146, 1937.
21. *Gliwicz Z.M.*, "The Share of Algae, Bacteria and Tryptоn in the Food of the Pelagic Zooplankton of Lakes with Various Trophic Characteristics", Bull. Acad. Pol. Sci., **17**, 159 – 165, 1969.
22. *Guillard R.L., Wangersky P.J.*, "The Production of Extracellular Carbohydrates by Some Marine Elagelltes", Limnol. Oceanogr., **3**, 449 – 454, 1958.

23. *Hall D.J.*, "An Experimental Approach to the Dynamics of a Natural Population of Daphnia galeata mendotae", Ecol., **45**, 94 – 112, 1964.
24. *Haney J.F.*, "Seasonal and Spatial Changes in the Grazing Rate of Limnetic Zooplankton", Ph. D. Thesis, University of Toronto, Canada, 176, 1970.
25. *Hansen A.L., Robinson R.J.*, "The Determination of Organic Phosphorus in Sea Water with Perchloric Acid Oxidation", J. Mar. Res., **12**, 31 – 42, 1953.
26. *Hargrave B.T., Geen G.H.*, "Phosphorus Excretion by Zooplankton", Limnol. Oceanogr., **13**, 332 – 342, 1968.
27. *Hayes F.R., MeCarter J.A., Cameron M.L., Livingstone D.A.*, "On the Kinetics of Phosphorus Exchnage in Lakes", J. Ecol., **40**, 202 – 216, 1952.
28. *Hutchinson G.E.*, "On the Related between the Oxygen Deficit and the Productivity and Typology of Lakes", Int. Rev. Hydrobiol., **36**, 336 – 355, 1938.
29. *Hutchinson G.E.*, "Limnological Studies in Connecticut, IV. Mechanism of Intermediary Metabolims in Stratified Lakes", Ecol. Monogr., **11**, 21–60 1941.
30. *Hutchinson G.E.*, A Treatise on Limnology, **1**, Wiley, New York, 1015, 1957.
31. *Hutchinson G.E., Bowen V.T.*, "A Direct Demonstration of the Phosphoris Cycle in Small Lake", Proc. Natl. Acad. Sci. Washington, **33**, 148 – 153, 1947.
32. *Hutchinson G.E., Bowen V.T.*, "Limnological Studies in Connecticut, IX. A Quantitative Radiochemical Study of the Phosphorus Cycle in Linsley Pond", Ecol., **31**, 194 – 203, 1950.
33. *Johannes R.E.*, "Phosphorus Excretion and Body Size in Marine Animals, Microzooplankton and Nutrient Regeneration", Science, **146**, 923 – 924, 1964.
34. *King P.H.*, "A Test of the Hypothesis that Vacuum Flitration of Lakewater Releases Orthophosphate", M. Sc. Thesis, University of Toronto, Canada, 82, 1970.
35. *Kraus K.A. Phillips H.O., Carlson T.A., Johnson J.S.*, "Ion-Exchange Properties of Hydrous Oxides", in Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **28**, 3 – 16, 1958.
36. *Kuenzler E.J., Ketchum B.H.*, "Rate of Phosphorus Uptake by Phaeodactylum tricornutum", Biol. Bull., Woods Hole, **123**, 134 – 145, 1962.
37. *Kuenzler E.J., Perras J.P.*, "Phosphatases of Marine Algae", Biol. Bull., Woods Hole, **128**, 271 – 284, 1965.
38. *Langford R.R., Jermolajev E.G.*, "Direct Effect of Wind on Plankton Distribution", Verh. Int. Verein. Limnol., **16**, 188 – 193, 1965.
39. *Lasker R., Holmes R.*, "Variability in Retention of Marine Phytoplankton by Membrabe Filters", Nature, **180**, 1295 – 1296, 1957.
40. *Levesque M., Schnitzer M.*, "Organometallic Interactions in Soils, 6. Preparation and Properties of Fulvic Acid-Metal Phosphates", Soil Sci., **103**, 183 – 190, 1967.
41. *Mackiewicz-Golachowska J.*, "Fosfor w wodzie jezior Polski postaci, ilosei i stratifikacja", Zesz. Nauk. Wyzsz. Szk. Roln. Wroclawiv, **15**, 191 – 205, 1968.
42. *Margalef R.*, "Role des entomostraces dans Ies la regeneration des Phosphates", Verh. Int. Verein. Limnol., **11**, 246 – 247, 1951.
43. *Marshall S.M., Orr A.P.*, "On the Biology of Calanus finmarchicus, VIII. Food Uptake, Assimilation, and Excretion in Adult and Stage V Calanus", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **34**, 495 – 529, 1953.
44. *McAllister C.D.*, "Decontamination of Filters in the C^{14} Method of Measuring Marine Photosynthesis", Limnol. Oceanogr., **6**, 447 – 450, 1961.

45. *McCarter J.A., Hayes F.R., Jodrey L.H., Cameron M.L.*, "Movement of Materials in the Hypolimnion of a Lake as Studied by the Addition of Radioactive Phosphorus", Can. J. Zool., **30**, 128 – 133, 1952.
46. *Olsen S.*, "Recent Trends in the Determination of Orthophosphate in Water", in Proceedings of an I.B.P. Symposium held in Amsterdam and Nieuwersluis", 63 – 105, 1967.
47. *Overbeck J.*, "Untersuchungen zum Phosphathaushalt von Grünalgen, II. Die Verwertung von Pyrophosphat und organische gebundenen Phosphaten und ihre Beziehung zu den Phosphatasen von Scenedesmus Quadricauda (Turp.) Bréb", Arch. Hydrobiol., **58**, 281 – 308, 1962.
48. *Overbeck J., Babenzien H.*, "Uber den Nachweis von freien Enzymen im Gewässer", Arch. Hydrobiol., **60**, 107 – 114, 1964.
49. *Patalas K.*, "Compostion and Horizontal Distribution of Crustacean Plankton in Lake Ontario", J. Fish. Res. Board Can., **26**, 2135 – 2164, 1969.
50. *Pomeroy L.R.*, "Experimental Studies of the Turnover of Phosphate in Marine Environments", in Radioecology, *Schultz, Klement A.W.*, Eds., Reinhold, New York, and A.I.B.S. Washington, 163 – 166, 1963.
51. *Ragotzkie R.A., Bryson R.A.*, "Correlation of Currents with the Distribution of Adult Daphnia in Lake Mendota", J. Mar. Res., **12**, 157 – 172, 1953.
52. *Riggs D.S.*, The Mathematical Approach to Biological Problems, Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland, 445, 1963.
53. *Rigler F.H.*, "The Circulation of Phosphorus in Lakewater", Ph. D. Thesis. University of Toronto, Canada, 117, 1954.
54. *Rigler F.H.*, "A Tracer Study of the Phosphorus Cycle in Lakewater", Ecol., **37**, 550 – 562, 1956.
55. *Rigler F.H.*, "The Uptake and Release of Inorganic Phosphorus by Dyphnia magna Straus", Limnol. Oceanogr., **6**, 165 – 174, 1961.
56. *Rigler F.H.*, "The Phosphorus Fractions and Turnover Time of Phosphorus in Different Types of Lakes", Limnol , Oceanogr., **9**, 511 – 518, 1964.
57. *Rigler F.H.*, "Radiobiological Analysis of Inorganic Phosphorus in Lakewater", Verh. Int. Verein. Limnol., **16**, 465 – 470, 1966.
58. *Rigler F.H.*, "Further Observations Inconsistent with the Hypothesis that the Molybdenum Blue Method Measures Orthophosphate in Lakewater", Limnol. Oceanogr., **13**, 7 – 13, 1968.
59. *Rigler F. H.*, "The Char Lake Project. A Study of Energy Flow in a High Arctic Lake", in Productivity Problems in Freshwaters, *Kajak Z., Hillbricht-Ilkowska A.*, Eds., PNW. Warszawa, 278 – 300, 1972.
60. *Schröder R.*, "Untersuchungen über die Planktonverteilung mit Hilfe der Unterwasser-Fernsehanlage und des Echographen", Arch. Hydrobiol., Suppl., **25**, 228 – 241, 1961.
61. *Solomon A.K.*, "Compartmental Methods of Kinetic Analysis", in Mineral Metabolism, **1**, A, *Comar C.L., Bronner F.*, Eds., Academic Press, New York, 119 – 167, 1960.
62. *Steiner M.*," Zur Kenntnis des Phosphatkreislaufes in Seen", Naturwiss., **26**, 723 – 724, 1938.
63. *Strikland J.D.H., Parsons T.R.*, "A Manual of Seawater Analysis", Bull. Fish. Res. Board Can., **125**, 1 – 185, 1960.
64. *Tappa D.W.*, "The Dynamics of the Association of Six Limnetic Species of Daphnia in Azicoos Lake, Maine", Ecol. Monogr., **35**, 395 – 423, 1965.

65. *Van Liew H.D.*, "Semilogarithmic Plots of Data Which Reflect a Continuum of Exponential Processes", Science, **138**, 682 – 368, 1962.
66. *Vollenweider R.A.*, Rossibilities and Limits of Elementary Models Concerning the Budget of Substances in Lakes (translated from German), Canada Sec. State-tr-0343, 1 – 53, 1969.
67. *Weil-Malherbe H., Green R.H.*, "The Catalytic Effect of Molybdate on the Hydrolysis of Organic Phospate Bonds", Biochem. J., 49, 286 – 292, 1951.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Невозможно точно вычислить константы скоростей транспортировки ^{32}P из эпилимниона в литоральную зону и в гиполимнион на основании экспериментальных результатов, полученных Хатчинсоном [32], Риглером [54] и Чемберленом [8]. В любом случае приходится делать упрощения и, возможно, неоправданные допущения. Чемберлен [8] нашел путь оценки этих констант скоростей, но некоторые из его методов не представляются наиболее желательными. Из приводимого здесь обсуждения станет ясно, почему я отказался от некоторых из цифр и упрощающих допущений, сделанных Чемберленом при расчете новых величин.

Хотя озеро Линсли-Понд, по-видимому, представляет собой простейший случай, результаты Хатчинсона и Боуэна [32] поднимают несколько интересных проблем. Во-первых, имеется некоторая неопределенность в отношении количества ^{32}P, добавленного в озеро (см. раздел о ранних исследованиях с мечеными атомами). Во-вторых, количество ^{32}P в открытой воде должно уменьшаться или оставаться постоянным; вместо этого оно возросло в период с 1 по 22 августа. Для того чтобы преодолеть эти проблемы, я предпочитаю отказаться от результатов, полученных на протяжении первой недели. Дополнительное преимущество такого отказа заключается в том, что анализ применим только к периоду, когда субблоки эпилимнического фосфора, очевидно, мечены одинаково.

В период с 1 по 22 августа содержание эпилимнического ^{32}P вначале понизилось, а затем повысилось. Так как изменения подобного рода не согласуются с любой моделью стационарного состояния, то предполагается, что они обусловлены ошибками опробования и более разумно допустить, что содержание эпилимнического ^{32}P оставалось постоянным в период с 1 по 22 августа при среднем значении $614 \cdot 10^8$ имп/мин. Так как содержание ^{32}P в гиполимнионе увеличилось, я делаю маловероятное допущение, что движение в эпилимнион фосфора, имеющего ту же удельную активность, что и в эпилимнионе, точно сбалансировано потерей при поступлении фосфора в

гиполимнион. Таким образом, экспоненциальные уравнения анализа блоковых моделей не применимы, поскольку ^{32}P в эпилимнионе остается постоянным, а ^{32}P в гиполимнионе линейно возрастает. Если величина Хатчинсона и Боуэна $16 \cdot 10^6$ имп/мин (день) используется в качестве скорости накопления ^{32}P в гиполимнионе, то константа скорости транспортировки ^{32}P в гиполимнион равна $16 \cdot 10^6 \div 614 \cdot 10^6 = 0{,}026$ сут$^{-1}$.

Эта величина отличается от величины, полученной Чемберленом (0,032 сут$^{-1}$), так как он предположил экспоненциальную потерю ^{32}P при переходе его из эпилимниона в гиполимнион и включил в свои расчеты величину потерь в первую неделю. Поскольку с 1 по 22 августа валовое количество общего ^{32}P в воде не изменилось, Чемберлен справедливо заключил, что константы скорости транспортировки ^{32}P в литоральную зону и за пределы озера были равны нулю.

Для того чтобы вычислить константу скорости транспортировки общего ^{32}P из эпилимниона озер Туссен и Аппэ-Басс, Чемберлен сделал допущение, что наклон логарифмически-линейной линии регрессии для потери ^{32}P из эпилимниона эквивалентен константе скорости. (При расчете линии регрессии для озера Аппэ-Басс он использовал все точки, так как начальная, более быстрая потеря была не очень очевидна. Для озера Туссен он использовал данные от 5-го дня по 30-й. Я использовал линии регрессии Чемберлена, но, как показано на фиг. 6, может быть, лучше было бы использовать данные для озера Туссен от 5-го дня по 30-й.) Это допущение было бы справедливым, если эпилимнион можно было бы рассматривать как один блок, равномерно меченый, начиная с времени $t = 0$, а это как раз то, чего, как показал Чемберлен, мы больше не можем делать. Таким образом, рассчитанная константа скорости в лучшем случае является всего лишь первым приближением. До тех пор пока мы не будем иметь более исчерпывающих моделей фосфорного цикла и более достоверных данных, более точные расчеты невозможны.

Для того чтобы оценить константы скоростей транспортировки ^{32}P отдельно в литоральную зону и гиполимнион, Чемберлен предположил, что транспортировка ^{32}P в гиполимнион будет пропорциональна концентрации ^{32}P в эпилимнионе.

Таким образом,

$$\frac{d\,{}^*P_H}{dt} = k_{EH}\,{}^*P_E, \qquad (1)$$

где k_{EH} – константа скорости транспортировки из эпилимниона и гиполимнион, а $^*P_E$ и $^*P_H$ – количества ^{32}P в эпилимнионе и гиполимнионе. (Фактически термин "гиполимнион" применяется неправильно

и относится ко всей воде и осадкам, расположенным ниже эпилимниона.) Поскольку эпилимнический ^{32}P на протяжении периода, который можно адекватно выразить линией регрессии, дан в виде равенства

$$P^*_{E(t)} = {}^*P_{E(0)}\, e^{-kt}, \qquad (2)$$

где k – константа скорости транспортировки общего ^{32}P из эпилимниона, то можно заменить $^*P_E$ в уравнении (1) с тем, чтобы получить

$$\frac{d\,{}^*P_H}{dt} = k_{EH}\, {}^*P_{E(0)}\, e^{-kt}. \qquad (3)$$

Интегрирование уравнения (3) при условии, что $^*P_H$ равно нулю, при $t = 0$ дает

$$k_{EH} = \frac{{}^*P_{H(t)}}{{}^*P_{E(0)}} \left(\frac{k}{1 - e^{-kt}}\right). \qquad (4)$$

Таким образом, k_{EH} можно получить из экспериментальных данных, и константа скорости транспортировки из эпилимниона в литоральную зону будет равна $k - k_{EH}$ при условии, что потери ^{32}P через источник ничтожны.

Для того чтобы найти k_{EH} из уравнения (4), Чемберлен использовал величину $t = 0$ из линии регрессии и количество ^{32}P в гиполимнионе через несколько недель после добавления ^{32}P. Я полагаю, что это завышает константу скорости транспортировки в гиполимнион, так как предполагается, что скорость движения ^{32}P вначале будет пропорциональна не количеству ^{32}P, который фактически присутствует в эпилимнионе, а меньшей величине, полученной из линии регрессии. Кроме того, используются данные за период, предшествующий времени, когда эпилимнион стал равномерно меченым. Так как Хатчинсон и Боуэн [32] показали, что на протяжении первой недели в гиполимнионе озера Линсли-Понд накопилось в 5 раз больше ^{32}P, чем в любую последующую неделю, то желательно, по-видимому, использовать данные только за период, следующий за временем, когда КФ(>70 мкм) стал полностью меченым.

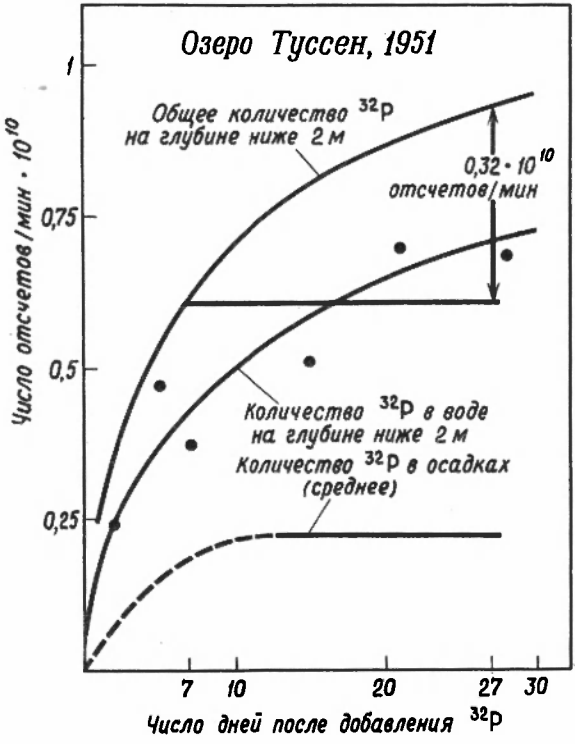
По этим причинам я предпочитаю не пользоваться величинами Чемберлена. Для озера Туссен они были пересчитаны следующим образом. Количество ^{32}P в эпилимнионе при $t = 0$ [$^*P_{E(0)}$] было получено из линии регрессии Чемберлена на 7-й день. Так как уравнение Чемберлена имеет вид $\lg {}^*P_E = 10{,}58 - 0{,}021t$, то $^*P_{E(0)}$ равно $2{,}44 \times 10^{10}$ имп/мин. Поскольку количество ^{32}P в гиполимнионе при $t = 0$ должно быть равным нулю, необходимо найти количество ^{32}P в

гиполимнионе при $t = 0$ и вычесть из количества при дате, выбранной как t, что и было сделано, как это видно из фиг. 8. Таким образом, ${}^{*}P_{H(t)} = 3{,}2 \cdot 10^{10}$ имп/мин, $k = 0{,}021 \cdot 2{,}303 = 0{,}048$ сут$^{-1}$ и

$$k_{EH} = \frac{0{,}32}{2{,}44}\left(\frac{0{,}048}{1 - e^{-0.048 \cdot 20}}\right) = 0{,}0103 \text{ сут}^{-1}. \qquad (5)$$

Так как $k = 0{,}048$ сут$^{-1}$, то $k_{EL} = 0{,}048 - 0{,}0103 = 0{,}038$ сут$^{-1}$.

Поскольку Чемберлен не измерял ^{32}P в гиполимнионе почти до конца эксперимента, указанные выше расчеты нельзя применить к данным, полученным из эксперимента на озере Аппэ-Басс.



Фиг. 8. Метод получения ${}^{*}P_{H(t)}$ из экспериментальных данных Риглера по озеру Туссен.

Величина константы для ^{32}P в осадках после 12 го дня представляет собой среднее из трех величин, определенных по трем датам. Предполагается криволинейно-прямолинейный характер роста на 12-й день, т.е. 1-й день опробования осадка. Верхняя кривая является суммирующей, построенной по данным двух нижних кривых. Приведение ^{32}P в гиполимнионе к нулю на 7-й день справедливо только в том случае, если движение ^{32}P между эпилимнионом и гиполимнионом существенно однонаправлено.

31

ФОСФОР В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ

П.Р. Хесс

Главный технический инспектор, Организация продовольствия и сельского хозяйства ООН, Рим, Италия

Хотя пуристы-почвоведы и будут возражать, но озерные осадки представляют собой просто особые виды почв. Главные и наиболее важные отличия их от обычных почв заключаются в том, что они постоянно водонасыщены и беспрерывно регенерируются в процессе отложения. В мелководных и небольших озерах осадки формируются преимущественно из материала, принесенного с берега, из окружающих озера болот и бассейнов дренирования. В более глубоких и больших озерах отложения образуются главным образом за счет внутренних источников – мертвых организмов и непоглощенного органического материала. Таким образом, в очень глубоких и больших озерах содержание фосфора в осадках зависит в основном от его циркуляции между илом, водой, растительностью и животными, тогда как небольшие и мелководные озера получают свежие порции фосфора из внешних источников. Нормальный баланс биологических процессов в озерах заключается в том, что фосфор из раствора выносится быстрее, чем высвобождается при разложении органического материала. Это может привести к дефициту фосфора, если только он не добавляется в достаточном количестве – в неорганической форме – вместе с привносимым материалом. В результате мелководные и маленькие озера обычно содержат больше доступных форм фосфора, чем глубокие и очень большие озера.

Природа и количество фосфорных соединений в озерных осадках зависит от состава привносимого материала, климатических условий, а также химических и биологических последствий водонасыщения.

ВЛИЯНИЕ ПРИВНОСИМОГО МАТЕРИАЛА

Роль состава материала материнских пород

Состав привносимого в озеро материала определяется особенностями его происхождения, т.е. геологическими факторами, характером почв и растительности бассейна дренирования. Известковистость,

засоленность, щелочность либо кислотность почв бассейна дренирования – все это влияет на природу озерных осадков и в особенности на состав привнесенных фосфорных соединений. Например, маловероятно, чтобы в донные отложения озера Магади (Кения) привносилось большое количество железо- или алюминийсодержащих фосфатов из окружающих озеро известковистых почв, тогда как такие формы фосфора можно ожидать в озере с латеритным бассейном дренирования. Фосфорорганические соединения попадают в озера вместе с растворенным органическим веществом и частично вместе с неразложившимся материалом растительного и животного происхождения; бо́льшая часть этого органического фосфора аккумулируется в таком виде в осадках. Если окружающая озеро земля обрабатывается, это также влияет на состав озерного ила. Существование бассейна дренирования с обрабатываемыми землями, как правило, повышает продуктивность озера. Чаще всего это повышение происходит за счет привноса фосфора.

Влияние размера озера

Глубина и площадь акватории озера определяют характер донных отложений, так как более тяжелые частицы осаждаются в мелководных условиях. Кроме того, мелкие, но большие по площади озера более подвержены воздействию ветров и волн. Так как осадки перемещаются при движении воды, характер распределения частиц в озерах разных размеров и глубин различен. Берега очень мелководных озер обычно покрыты более густой растительностью по сравнению с глубоководными озерами. Это приводит к накоплению органического материала, характеризующегося низкой скоростью разложения. В крайних случаях могут образовываться болота и торфяники. Напротив, донные отложения очень глубоководных и больших озер формируются не столько из речного материала или материала потоков, сколько из мертвого планктона. Все эти факторы влияют на природу и распределение фосфора в озерных илах.

Как известно из практики, высокая продуктивность мелководных озер обусловлена такими факторами, как достаточное количество света для роста водорослей, степень высвобождения питательных веществ во время сезонных перемешиваний воды, а также плодородность почв бассейна дренирования. Однако почти в каждом случае одной из главных, непосредственных причин высокой продуктивности оказывается обогащение озера фосфором. Установлено, что в мелководных озерах характеристики, связанные с высокой продуктивностью,

возрастают с глубиной. Так, концентрации биогенных элементов, таких, как фосфор и азот, тяготеют к центру озерного ложа. Этот вопрос рассмотрен в разделе о неорганических фосфорных соединениях в озерных осадках.

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТА

Климат косвенно влияет на характер озерных осадков несколькими способами. Естественно предположить, что состав илов в тропических озерах несколько отличается от такового в озерах с умеренным или холодным климатом. Климат определяет природу поступающего материала, связанного с паводками и эрозией. Крупные и часто повторяющиеся паводки приводят к изменению озер, между прочим, путем формирования дельты с сопутствующими эффектами накопления избытка ила и органического материала. Как показано ниже в этой главе, различные неорганические формы фосфора стремятся ассоциироваться с частицами почвы определенных размеров, и таким способом корпускулярные формы могут аккумулироваться вместе с илом. Органический фосфор аккумулируется как часть органического вещества и, вполне возможно, никогда не достигнет собственно ложа озера.

В озерах, подверженных сезонным колебаниям климата, существует цикл стратификации и перемешивания воды. Поверхностные слои воды становятся менее плотными во время теплых летних месяцев. Они перемешиваются ветром с нижними слоями с образованием так называемого эпилимниона. Эпилимнион отделен термоклиной от более глубокого плотного и холодного гиполимниона. Во время последующих осенних и зимних месяцев ветры смешивают воды эпилимниона и гиполимниона и формируют слой воды с одинаковой температурой и одинаковым содержанием кислорода. Помимо всего прочего, этот цикл, впервые описанный и исследованный Мортимером [11], сильно влияет на распределение фосфора в озерах. Разложение органического вещества в осадках в течение лета уменьшает концентрацию кислорода в гиполимнионе, и поэтому в мелководном озере накапливаются углекислота, метан, сероводород и другие продукты процесса восстановления. В глубоководных озерах с мощным гиполимнионом снижение концентрации кислорода не столь значительно. Однако в глубоководных озерах имеют место сезонные колебания в интенсивности диффузии кислорода из воды к поверхности слоя ила. Кислород, проникающий в ил, быстро расходуется, и в результате образуется маломощный слой окисленного ила. Биологическая активность в таком слое окисленного ила может быть очень высокой

вследствие значительного поглощения кислорода продуктами анаэробного разложения в нижних слоях и диффузии их вверх. Это может влиять на высвобождение и фиксацию фосфора. В некоторых озерах кислород потребляется гиполимнионом, не успев диффундировать в ил, и в этом случае граница окисление – восстановление находится в воде. Мортимер проследил такие изменения путем измерения окислительно-восстановительных потенциалов. Для изученной им системы он смог определить точное значение Eh на этой границе, равное 0,2 В при pH 7.

Установлено, что во многих озерах осаждение неорганического фосфора происходит только во время осенних климатических изменений, когда воды эпилимниона и гиполимниона смешиваются. Более того, отложившийся таким способом фосфор образуется за счет фосфора, содержащегося в иле и высвобождаемого при восстановлении в период стратификации.

ПОСЛЕДСТВИЯ ПОСТОЯННОГО ВОДОНАСЫЩЕНИЯ

В ненасыщенной почве мелкие поры могут содержать воду либо быть сухими, тогда как крупные поры заполнены воздухом. Почву, в которой как мелкие, так и крупные поры полностью заполнены водой, принято называть водонасыщенной. Химические свойства водонасыщенной почвы определяются главным образом недостатком в ней кислорода, что приводит к преобладанию факультивных и облигатных анаэробов. Анаэробные организмы как акцепторы водорода используют окисленные вещества, и система быстро становится восстановительной. Тем не менее непосредственная поверхность водонасыщенной почвы может быть окисленной, если окислены вышележащие слои воды. Это происходит с озерными илами в том случае, когда воды эпилимниона и гиполимниона смешаны. В период стратификации и обеднения кислородом гиполимниона окисленная поверхность ила восстанавливается, и в итоге высвобождаются некоторые ранее неподвижные элементы и радикалы.

Мортимер [11] установил, что восстановление поверхностного слоя водонасыщенного ила влечет за собой высвобождение в раствор аммония, сероводорода, сульфидов, марганца(II), железа(II), органических соединений, силикатов и фосфатов. Большинство из этих ионов, кроме силикатов и фосфатов, представляет собой обычные продукты процесса восстановления. Что касается силикатов и фосфатов, то Мортимер объяснил их высвобождение за счет восстановления железа(III). Ионы железа(II) диффундируют вверх сквозь поверхностный

слой ила, где они окисляются с образованием тонкого прослоя гидроокислов железа(III) и железосодержащих(III) гуматных комплексов. Эти соединения накапливаются в виде хлопьев и интенсивно адсорбируют такие анионы, как фосфор. Когда эти комплексы разрушаются при восстановлении железа, фосфаты и другие ионы попадают в воду, и диффузионный свободный обмен ионов между водой и илом возобновляется. Любой сероводород, образующийся при восстановлении соединений серы в иле; также благоприятствует растворению фосфата железа(III). Фосфаты кальция и алюминий-фосфорные комплексы не восстанавливаются, и поэтому в озерном иле фосфор накапливается в процессе восстановления главным образом за счет адсорбции на комплексах железа. Можно показать, что, когда окислительно-восстановительный потенциал падает ниже предельного значения +200 мВ, количество фосфора, извлекаемого из озерных осадков, значительно возрастает, и это значение окислительно-восстановительного потенциала соответствует восстановлению железа(III). И напротив, имеются некоторые признаки того, что понижение значения Eh известковистых и щелочных осадков понижает растворимость фосфора.

Иногда обедненный кислородом водонасыщенный ил залегает на окисленном слое ила. В таких случаях растворимые комплексы железа и марганца выщелачиваются и осаждаются ниже. Локализованные таким способом отложения фосфатов можно обнаружить в глубоких горизонтах толщи ила. Однако обычно содержание фосфора в озерных илах удивительно постоянно с глубиной. В водонасыщенных условиях минерализация фосфорных соединений задерживается и, так как большинство фосфорных соединений почти нерастворимо, утечка за счет выщелачивания небольшая и играет значительно меньшую роль, чем в случае азота.

ФОРМЫ ФОСФОРА В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ

Неорганические соединения

Фосфор присутствует во всех почвах в различных формах в зависимости от величин pH, Eh, содержания органического вещества и т.п. Для неорганической формы характерна ассоциация фосфора с железом, алюминием, кальцием и фторидом. Он адсорбируется также в виде аниона на глинистых минералах и органических комплексах.

В кислых осадках фосфор связан преимущественно с железом и алюминием, а в нейтральных и щелочных осадках преобладает фосфат кальция. Неорганический фосфор, добавленный в воды озера,

быстро переходит в одну или несколько из этих форм, если только он не поглощается организмами. Исследуя формы и количество фосфора в осадках эвтрофного озера, Фринк [4] установил, что количество фосфора в ассоциации с алюминием и железом увеличивается, а содержание фосфата кальция уменьшается с глубиной. Почти наверняка такое распределение было результатом дифференцированного отложения различных минеральных фракций поступающего материала. Фосфаты алюминия и железа были связаны с мелкими частицами почвы и при движении воды уносились в более глубинные части озера до осаждения. Фосфат кальция был связан с крупными частицами и поэтому отлагался в мелководных условиях.

Далее Фринк обнаружил, что в кислых почвах водораздела происходила общая замена фосфата алюминия на фосфат железа, но в отложениях нейтрального озера фосфат алюминия предпочтительнее стремился перейти в фосфат кальция. Так Фринк пришел к выводу, что не весь обнаруженный в иле фосфат кальция привнесен с песчаной фракцией и что некоторая часть образовалась за счет химического превращения. В почвах, сносимых с водораздела, а также в фосфорных соединениях, высвобождаемых в процессе биологической деятельности, изменения форм фосфата происходили быстро. Подобные результаты получены и при изучении других эвтрофных озер.

Химическое замещение фосфата алюминия фосфатом железа в водонасыщенных почвах – обычное явление [2, 7, 14], которое пытались объяснить более низким произведением растворимости фосфата железа. Переход фосфата алюминия в фосфат кальция менее известен. В кислых осадках более вероятно превращение фосфата кальция в фосфат железа [7]. В некислых озерных илах фосфат кальция, скорее всего, подвергается гидролизу и накапливается в виде устойчивого гидроксилапатита.

Хатчинсон и Воллак [9] проанализировали глубинный керн из озера в Коннектикуте и заключили, что в раннее (постледниковое) время фосфор должен был поступать в озеро в ассоциации с алюминием в составе легко разрушаемого минерала. На протяжении более поздней истории развития озера в иле на глубине менее 13 м содержание фосфора и азота возросло. Авторы предположили, что этот фосфор имеет органическое происхождение. Хатчинсон обнаружил, что бо́льшая часть ассимилированного планктоном фосфора произошла из озерных осадков. Этот фосфор вновь поступил в осадки уже как органическое вещество мертвого планктона. Хатчинсон предложил гипотезу миграции фосфора из осадка не путем молекулярной диффузии, а другими способами. Молекулярная диффузия может происходить

только в форме фосфата, в том случае если восстановлено железо(III), которое после изменения pH данного озера неизменно осаждается вновь в составе фосфата железа(III). Таким образом, было сделано предположение, что диффузия фосфора из ила в воду связана с метаболической активностью бентосных организмов (например, *Tubifex*, регулирующего обмен биогенных элементов в озере). выделяющих фосфор в воду независимо от железа.

Органические соединения

Органические соединения фосфора образуются в озерных осадках частично из остатков растений и животных и частично в результате активности микроорганизмов, синтезирующих органические фосфорные соединения из неорганических. Поступая в озеро, органическое вещество независимо от его происхождения в итоге обусловливает отложение фосфора преимущественно в виде очень медленно минерализующихся органических соединений. Например, органический фосфор торфов и гумуса чрезвычайно устойчив в отношении микробного разложения. Возможно, это связано с образованием комплексных соединений, однако об этом мало известно. В круговороте фосфора в озере принимает участие только фосфор в неорганических формах, образующийся в результате деятельности бактерий. В этом отношении фосфор отличается от азота. Обычно растения содержат мало неорганического азота, и для их разложения необходима минерализация органических форм. Что касается фосфора, то входящих в состав растений неорганических форм обычно достаточно для микробного разложения, поэтому органическое вещество может разлагаться независимо от минерализации фосфорных соединений. Это было доказано для аэробного разложения [1], и нет никаких причин опровергать справедливость этого процесса для анаэробного разложения. Весьма важно знать, какое количество первоначально присутствующего в растениях неорганического фосфора усваивается микроорганизмами, а какое вновь возвращается в водную среду в виде неорганических форм.

Известные органические соединения фосфора составляют относительно небольшую часть общего органического фосфора в осадках. Точную природу органических соединений фосфора в водонасыщенных и нормальных почвах необходимо еще установить. Они, несомненно, включают нуклеиновые кислоты (главным образом в остатках растений и микроорганизмах), фосфолипиды (больше в микроорганизмах,

чем в растениях) и фитин. Фитин аналогичен фосфат-иону, поскольку он образует соли с алюминием, железом и кальцием. Образование солей препятствует бактериальному разложению фитина, так как эти соли устойчивы к действию фитазы.

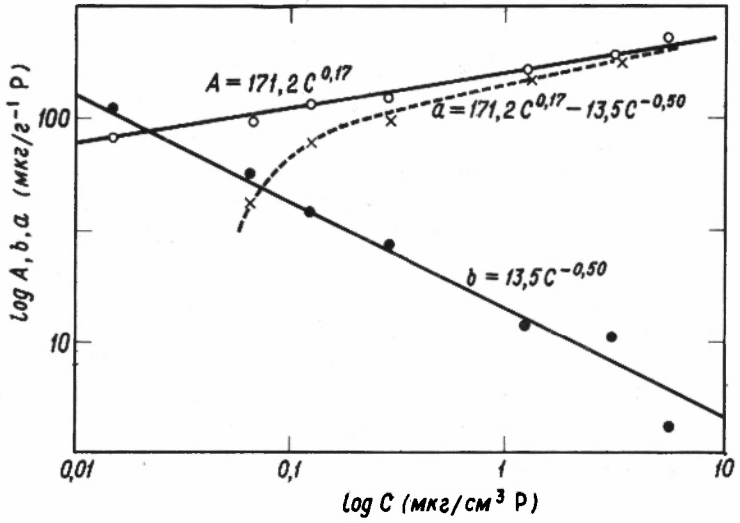
СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ФОСФОРА В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ

Неорганические реакции

Общеизвестно, что растворимые соединения фосфора, добавленные в воду озера, быстро исчезают из раствора. Частично это можно объяснить биологическим поглощением, однако это явление обусловлено главным образом адсорбцией фосфат-иона на озерных осадках. Адсорбция фосфора возрастает с уменьшением размера частиц благодаря действию удельного поверхностного натяжения, и поэтому наиболее интенсивно она происходит в илах самых глубоких частей озер (см. раздел о влиянии материала материнских пород). Адсорбцию фосфора можно продемонстрировать добавлением растворенного радиоактивного фосфора в суспензию ила – ^{32}P быстро исчезает из воды и появляется в иле. Проведенные таким образом эксперименты [5] показали, что максимальная адсорбция фосфата илами происходит при pH между 5 и 7, когда в растворе преобладает ион $[H_2PO_4]^-$. Эта адсорбция неорганическая, обратимая. Ее можно представить уравнением Фрейндлиха $y = Kx^n$, где y – содержание фосфора в воде, x – количество адсорбированного фосфора и n – константы, различные для разных типов осадков. Хейс обнаружил, что органическое вещество понижает адсорбцию фосфора, тогда как железо повышает ее, и что адсорбционная способность осадков прямо связана с величиной отношения железа к органическому углероду. Установлено, что уравнение Фрейндлиха применимо также к адсорбции фосфора в сильнокислых осадках [13].

Подобные эксперименты с радиоактивным фосфором проделал Ольсен [12], но он работал с точно измеренными величинами окислительно-восстановительных потенциалов. Он обнаружил существование двух противоположных, одновременно действующих процессов сорбции и десорбции между водой и осадком. Для исследованных окисленных осадков равновесие фосфора описано в виде разницы между валовой адсорбцией и высвобождением. Математическое выражение количества фосфора b, поступившего из ила в воду, имеет вид $b = K^b \cdot C^{-w}$, а количества валового адсорбированного фосфора $A = K \cdot C^v$. Последняя формула соответствует изотерме адсорбции Фрейндлиха.

Оказалось возможным представить чистое количество адсорбированного фосфора в виде разницы между уравнениями для кривых A и b. На фиг. 1 показаны типичные результаты, полученные Ольсеном из анализов известковистого озерного осадка. Путем нанесения в логарифмическом масштабе концентраций радиоактивного фосфора в растворе и в осадке построены прямые линии для валового и высвобожденного количеств фосфора. Разница между уравнениями этих



Ф и г. 1. Взаимоотношения между количеством фосфора, находящегося в растворе, и количеством фосфора, адсорбированного на известковом осадке, подверженном обмену [12].

двух линий дает в данном случае линию $171{,}2C^{0{,}17} - 13{,}5C^{-0{,}5}$, которая представляет собой чистую адсорбцию фосфора осадком. Равновесную концентрацию фосфора с нулевой адсорбцией можно определить по точке, где $A = b$, т.е. в месте пересечения двух прямых. Для экспериментов с илами в восстановительной среде линии на диаграмме дают совершенно иную картину вследствие осложняющего влияния железа(II), поэтому этот процесс невозможно выразить непосредственно математической формулой. На основании своих опытов Ольсен пришел к выводу, что на глубине фосфор фиксируется известковистым осадком в большом количестве в виде фосфата кальция и что адсорбция фосфата уменьшается с повышением температуры.

На адсорбцию фосфора на нейтральных илах влияет присутствие солей (например, хлоридов калия и натрия). В некоторых озерах это влияние может быть значительным и, возможно, лимитирующим. Можно также продемонстрировать, что богатые кальцием отложения могут адсорбировать больше фосфора, чем осадки, насыщенные ионами аммония, и, следовательно, адсорбция определяется характером и интенсивностью разложения органического азота.

Органические процессы

Процессы фосфорного обмена на поверхности ил – вода осложнены присутствием бактерий и растений, а также реакциями, в которых участвуют органические комплексы. В некоторых, если не в большинстве, илах деятельность бактерий преобладает над неорганическими химическими реакциями.

Бактерии активны в удалении неорганического фосфора, добавленного в озеро. Они превращают фосфор в органические формы, но если бактерии убиты (например, с помощью антибиотиков), то происходит быстрый обмен фосфора с илом. Хотя полагают, что мертвый планктон сам по себе не может адсорбировать фосфор, добавление в озерные осадки мертвого планктона приводит к быстрой потере фосфора в воде. Как показано Хейсом [5], это обусловлено усилением бактериальной деятельности на поверхности ила и потреблением готового к разложению органического вещества. Хейс подытожил свои наблюдения выводом о том, что адсорбция фосфора на поверхности ил – вода контролируется двумя типами реакций – неорганическими, зависящими от окислительно-восстановительных потенциалов, и органическими, которые определяются деятельностью бактерий. Адсорбция стимулируется выпадением планктона и диффузией кислорода. По данным Международного института исследований Риса [10], окислительно-восстановительные потенциалы, замеренные в водонасыщенных почвах, могут быть "бактериальными потенциалами". Это свидетельствует о том, что бактерии в действительности влияют как на органический, так и на неорганический процессы адсорбции.

Возможно, что мертвый планктон и в самом деле может принимать участие в непосредственной адсорбции фосфора из озерных вод. Было сделано предположение [6], что обломки диатомовых водорослей озера Виктория определяют адсорбцию сульфат-ионов, возможно, потому, что в них присутствует кальций. Было бы интересно исследовать влияние этого процесса на фосфат-ионы.

ФОСФОР И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В ОЗЕРАХ

Многие исследователи подчеркивали важную роль фосфора как питательного вещества в озерах. Биогенные элементы в илах эвтрофных озер представляют собой главный источник питания водорослей и высших водных растений. В большинстве отмеченных случаев фосфор — наиболее важный элемент. В СССР илистые озерные отложения используются для повышения плодородия песчанистых почв, и положительный эффект приписывается преимущественно высокому содержанию фосфора. В некоторых частях побережья озера Виктория (восточная Африка) донные отложения выкачиваются озера для удобрения земли в огородных хозяйствах. В восточной Африке фофор является главным дефицитным компонентом почв.

Основной источник питания рыб в том же озере Виктория — фитопланктон *Melosira*, и, как было показано [3], биологическая продуктивность озера зависит от фосфора. Даже небольшие добавки фосфата приводят к значительному увеличению скорости роста *Melosira*. Исследования некоторых частей побережья озера Виктория показали полное отсутствие фосфора в воде до тех пор, пока не была достигнута папирусная зона[1]. Неожиданное появление фосфора в папирусной зоне сопровождалось резким падением окислительно-восстановительного потенциала и появлением растворимого железа. Следовательно, в открытом озере весь доступный фосфор, по-видимому, оказывается недоступным вследствие адсорбции на осадке и становится растворимым только во время сезонных изменений погоды, когда происходит восстановление железа(III). Тот факт, что бóльшая часть адсорбированного на озерных осадках фосфора становится доступной для сельскохозяйственных нужд только после удаления ила, объясняется тем, что в этот процесс вовлекаются донные растения и что это не простой случай обмена с вышележащим слоем воды. Высокая продуктивность озер на единицу площади связывается с небольшой глубинностью или с наличием богатой основаниями среды (обычно с тем и другим вместе). Хотя было предложено несколько объяснений этому явлению [11], оно, несомненно, частично определяется сезонным высвобождением фосфора при восстановительных процессах на поверхности ила.

[1] Имеется в виду зона распространения тонкослоистых илов. — *Прим. ред.*

НЕКОТОРЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ТРУДНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРА В ИЛАХ

При определении фосфора в озерных осадках возникают трудности, не встречающиеся при анализе обычных почв. Во-первых, это проблема получения пробы для анализа. Практический способ проникновения в ил и подъема проб в настоящее время хорошо разработан и здесь не обсуждается. Однако не ясно, как процесс опробования влияет на химическую и биологическую природу пробы.

Возможно, наиболее важным последствием нарушения равновесия в водонасыщенной почве является изменение степени восстановления. Даже ввод электродов в ил вызывает колебания окислительно-восстановительного потенциала. Вызванные изменения в окислительно-восстановительном потенциале поверхности озерного ила, приготовленного для анализа, происходят в направлении окисления. Они влияют на фосфор главным образом в отношении форм связи его с такими элементами, как железо и марганец. Поэтому любой фосфор, связанный с железом(II), во время опробования может превратиться в нерастворимые соединения железа(III). Общее количество фосфора неорганического, органического или смешанного происхождения не подвержено этим изменениям. Экспериментально установлено, что в хорошо уравновешенных озерных илах первоначальный окислительно-восстановительный потенциал восстанавливается, если они в течение некоторого времени хранятся под водой в темноте. После такого приготовления можно делать более точные определения. Однако плохо уравновешенные илы могут быть необратимо изменены в процессе опробования.

Обработка пробы после опробования, но еще до анализа может в значительной степени влиять на определения, например, некоторых количеств железа(II), моносульфидов или восстановленных форм азота. Но для фосфора такая предварительная обработка осадков не столь существенна. Установлено, что осторожное высушивание и окисление проб является, по-видимому, наиболее удобным способом. Это позволяет производить достоверное опробование и применять методы анализов, используемые для обычных почв [8]. Фринк [4] показал, что различные фракции неорганического фосфора в озерном осадке не подверглись изменениям при сушке, за исключением незначительного увеличения количества щелочнорастворимого фосфора. Он также не обнаружил никакого влияния на сорбционную способность глин. Однако Фринк имел дело с нейтральным осадком с небольшим изменением реакции в процессе сушки. Поэтому его результаты были бы неприменимы по отношению к илам, pH которых изменялась при сушке и окислении. Например, осадок, богатый окисляемыми фор-

мами серы, мог бы стать чрезвычайно кислым, если его высушить. Это, несомненно, повлияло бы на распределение форм фосфора, даже если общее количество фосфора осталось бы неизменным. Подобным образом была бы подвержена изменению сорбционная способность. В западной Африке величина pH торфяного ила изменилась после сушки от 6,2 до 3,3. Было найдено, что этот сухой ил адсорбировал 0,90 мг/г фосфора за 30 мин, а во влажном состоянии он адсорбировал 0,55 мг/г фосфора [7].

Если осадок все еще в восстановленном или частично восстановленном состоянии извлекается реагентами для определения фосфора с помощью обычного метода молибденовой сини, то возникают трудности, обусловленные восстановлением фосфомолибдата. Синяя окраска восстановленного комплекса молибдата изменяет интенсивность со временем и в зависимости от концентрации восстановителя, даже в зависимости от типа восстановителя [8]. Таким образом, присутствие неизвестных количеств восстановителей неизвестного и разнообразного характера может сделать бессмысленной эту методику.

И наконец, несколько слов предостережения в отношении использования радиоактивного фосфора для исследования осадков. Как отмечено выше в этой главе, бактерии активно удаляют растворимый фосфор из озерной воды. Так как бактерии не "отличают" ^{31}P и ^{32}P, они охотно ассимилируют любое добавленное количество ^{32}P и этим осложняют проведение эксперимента. Следовательно, прежде чем применять радиоактивный фосфор для экспериментов по неорганической адсорбции, нужно избавиться от бактерий. Это лучше всего сделать с помощью антибиотиков. Стерилизации осадков нагреванием следует избегать, так как это может повлиять на некоторые, возможно, существенные их физико-химические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birch H.F.*, Plant Soil, **15**, 347, 1961.
2. *Chang S.C.*, *Chu W.K.*, J. Soil Sci., **12**, 826, 1961.
3. *Evans J.H.*, Nature, London, **189**, 417, 1961.
4. *Frink C.R.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **33**, 269, 1969.
5. *Hayes F.R.*, Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev., **2**, 121, 1964.
6. *Hesse P.R.*, Hydrobiol., **11**, 171, 1958.
7. *Hesse P.R.*, Plant Soil, **19**, 205, 1963.
8. *Hesse P.R.*, A Textbook of Soil Chemical Analysis, John Murray, London, 1971.
9. *Hutchinson G.E.*, *Wollack A.*, Am. J. Sci., **238**, 493, 1940.
10. International Rice Research Institute, The Philippines, Ann. Rep., 1963.
11. *Mortimer C.H.*, J. Soil Sci., **1**, 63, 1949.
12. *Olsen S.*, Verh. int. Verein. Limnol., **13**, 915, 1958.
13. *Watts J.C.D.*, Malays. Agric. J., **47**, 187, 1969.
14. *Yuan T.C. et al.*, Soil Sci. Soc. Am. Proc., **24**, 447, 1960.

32

ФОСФОР И ЭВТРОФИКАЦИЯ

Ю.А. Томас

Цюрихский университет и кантональная лаборатория, Швейцария

За последние десять лет значительно вырос объем литературы по эвтрофикации озер, а также по проблеме, касающейся фосфора и эвтрофикации в реках. В одном из обзоров указана библиография, включающая более 500 названий [43]. Фундаментальный обзор приблизительно по 700 публикациям сделан Волленвейдером [67]. Можно найти также интересную информацию в книгах, например, таких, как "Лимнология Северной Америки" Фрея [15], в которых дается общее лимнологическое описание озер.

По проблемам эвтрофикации было проведено много различных симпозиумов, например "Биологические проблемы загрязнения вод" (1962 г.) в Мадисоне, Висконсин, и "Эвтрофикация, причины, последствия, коррективы" (1967 г.) также в Мадисоне. В зависимости от местных лимнологических и географических условий проблемы эвтрофикации весьма разнообразны. В данной работе не предпринимается попытка дать полный обзор существующей литературы. Примеры из Швейцарии и соседних районов выбраны для того, чтобы показать, как устанавливают начальную эвтрофикацию, вызванную изменениями в содержании фосфата, и каким образом на протяжении ряда лет пунктуально регистрируют повышение уровня эвтрофикации.

В отношении эвтрофикации текущих вод даются лишь краткие ссылки, причем значение такой эвтрофикации связывается с происхождением фосфатов в озерах. Что касается характеристики эвтрофикации озера, то морфология озера играет важную роль в качестве чувствительного индикатора процесса эвтрофикации. Знание содержания основного фосфата недостаточно для определения озерной эвтрофикации. Установлено, что количество привносимого ежедневно в озера фосфата имеет большое значение. Фосфаты могут непосредственно стимулировать рост водорослей. Можно также наблюдать, что свободные фосфаты способствуют размножению бактерий и что многие водные бактерии обусловливают условия роста для водорослей.

Специальные разделы этой главы посвящены мерам, которые предотвращают эвтрофикацию. Особое внимание уделено глубине, на которой происходит привнос сточных вод, а также двум особенно важным аспектам мелиорации: непосредственному влиянию и долговременному влиянию. Приведены данные по специальному отношению между количествами фосфата и нитрата в пределах сферы эвтрофикации.

К счастью, можно также дать примеры олиготрофикации озер, поэтому обсуждаются условия развития озер Вашингтон и Цюрихского. Олиготрофикация этих озер произошла в результате мер, предпринятых для охраны воды.

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОЗЕРНОЙ ЭВТРОФИКАЦИИ

Общепринятых определений терминов "эвтрофный" и "олиготрофный" нет. Мы не собираемся обсуждать возможные определения этих слов, но необходимо установить, что подразумевается в данной статье под словом "эвтрофикация".

Любой исследователь эвтрофных озер знает, что на протяжении последних лет или десятилетий большинство этих озер сильно изменилось. Наиболее значительное изменение заключается в чрезвычайно быстром росте водорослей в поверхностных водах. Планктонные водоросли вызывают замутнение воды и появление плавучих пленок. Прибрежные водоросли приводят к неприглядному заиливанию, очень часто к образованию плавучих пленок и к повреждению камыша. Разложение этих водорослей обусловливает обеднение кислородом в глубинных слоях, в термоклинном слое и в поверхностных водах около берега [52, 54, 55]. Такой быстрый рост водорослей вызывает многочисленные нежелательные последствия, влияющие на обработку питьевой воды, рыболовство, санитарные условия купания, отдых (туризм). Причиной такого повышения роста водорослей, несомненно, является возрастающее поступление удобрений в озера, связанное с деятельностью человека. Чрезмерное поступление удобрений вызвано повышением сброса сточных вод в озеро.

Несколько лет тому назад обсуждался пример Цюрихского озера в Швейцарии, а также вопрос о том, можно ли и каким образом остановить или, возможно, предотвратить эвтрофикацию озера, которая уже началась. В 1910 г. Лаутерборн наблюдал, что осадки от сточных вод, выбрасываемых в Цюрихское озеро, вызвали бурное развитие растительных планктонных организмов, обычно растущих в озере. Они вдруг начали появляться в огромных количествах и оставаться

в озере на протяжении ряда лет. По мнению Миндера [33], единственная возможность ограничить быстрое развитие растительного планктона состоит в прекращении привноса минимальных веществ. "Минимальное вещество" представляет собой жизненно важное питательное вещество, присутствие которого в воде в малых количествах поддерживает дальнейшее развитие планктона и водорослей. Иошимура [71] отметил важность небольших концентраций фосфора в воде: "Ограничивающим фактором развития фитопланктона в пруде Такасука может быть концентрация фосфата в одно время и аммония в другое. Фосфат, по-видимому, играет более важную роль". Науман [34] и Гесснер [17] отметили "физиологическую бедность фосфатом" озер Швеции в районе Анебода, а Гесснер [18] считает, что фосфор представляет собой минимальный фактор, ограничивающий продукцию организмов во внутренних водах. Стангенберг [42], Томас [46] и Оле [37] также придают большое значение привносу фосфата для продукции фитопланктона. Ранние указания о веществах, стимулирующих рост водорослей, можно найти в публикациях Аткинса [3], Джудея и Бирджа [23]. По этому вопросу интересную работу опубликовал недавно Провасоли [40].

ФОСФОР И АЗОТ КАК ВАЖНЫЕ ФАКТОРЫ ЭВТРОФИКАЦИИ В ОЗЕРАХ

В литературе нередко встречаются работы, авторы которых не смогли решить, какое вещество следует рассматривать в качестве фактора, ограничивающего рост, – фосфат, нитрат или какое-либо другое. Нет также упоминания о том, насколько сильно отличались исследуемые озера. Известно, что для пышного роста некоторых более крупных водных растений и типов водорослей определенные элементы необходимы в больших количествах. К этим элементам относятся, например, кальций, молибден, бор. Другие типы растений пышно растут тогда, когда кальций и другие элементы присутствуют лишь в очень небольших количествах. Нет необходимости рассматривать потребность этих видов растений. Более важен вопрос о том, достаточны ли возрастающие добавки соединений фосфора и азота в озера, чтобы вызвать соответствующее повышение продукции планктона. Затем необходимо добавить в воду различных озер избыточные количества нитратов и фосфатов и наблюдать результат таких добавок. Этот вопрос можно решить экспериментально в лаборатории путем добавления избытка нитратов и фосфатов в воду из различных озер.

Проведены опыты с поверхностной водой из 40 центральноевропейских озер Швейцарии, Франции, ФРГ, Австрии и Италии [47]. Одна серия водных проб была отобрана из озер в декабре ("зимняя вода") во время периода циркуляции, когда содержание питательных веществ в поверхностной воде максимальное. Вторая серия проб отобрана в конце периода стагнации в сентябре ("летняя вода"), когда поверхностная вода содержит минимальное количество питательных веществ. Когда было получено достаточное количество воды из отдельных озер, водой из каждой пробы наполнили 2–6 конических колб по 300 мл и стерилизовали их после закупоривания их ватой. Затем туда добавили по 10 мл стерилизованного раствора нитрата и фосфата. Эти растворы содержали 823 мг/л $NaNO_3$ и 87,2 мг/л $NaHPO_4 \cdot H_2O$ соответственно. Таким образом, питательные растворы в конических колбах содержали более 20 мг/л нитрата и более 2 мг/л фосфата, включая нитраты и фосфаты, присутствовавшие в озерной воде. После этого питательные растворы стали готовы для добавления туда планктона.

Инъецированный материал состоял из поверхностного планктона из мезотрофного Верхнего Цюрихского озера. Пробы планктона отбирались в марте для опытов с зимней водой и в апреле для опытов с летней водой. Этот планктон оказался подходящим потому, что в нем практически не было ракообразных и очень мало коловраток, но он содержал водоросли из самых различных групп, таких, как диатомовые *Oscillatoria rubescens*, виды *Dinobryon*, *Peridineae*, *Mougeotia* (планктонные) и несколько зеленых водорослей. Мы определили содержание водорослей в 1 мл этой концентрации планктона и добавили 1 мл инъецированного материала для первого опыта и 0,5 мл для второго. После инъекции питательные растворы содержали в 1 мл следующие количества наиболее распространенных водорослей:

Зимняя вода: *Tabellaria fenestrata* – 16 клеток, *Asterionella formosa* – 3 клетки, *Fragilaria crotonensis* – 2 колонии, *Synedra acus* – 1 клетка, *Oscillatoria rubescens* – 3 нити.

Летняя вода: *Tabellaria fenestrata* – 18 клеток, *Asterionella formosa* – 47 клеток, *Synedra acus* – 1 клетка, *Fragilaria crotonensis* – 1 колония, *Oscillatoria rubescens* – 1 нить.

Инъецированные таким способом питательные растворы хранились в течение 2 мес в рассеянном свете при комнатной температуре. В конце опыта обнаружилось, что добавление больших количеств нитрата и фосфата в воду исследуемых озер было достаточным для получения полного развития планктонных водорослей после инъекции

небольшого количества планктонного вещества во все стерилизованные растворы культур. Иногда развивались также прибрежные планктонные водоросли, которые также находились в этой воде. Содержание питательных веществ значительно сократилось по сравнению с пробами, которые не были инъецированы.

В опытах с зимней водой было полностью потреблено 20 мг/л первоначального количества NO_3^-, содержащегося в воде 25 озер из общего числа 32 озера, тогда как в воде из других озер оставалось 0,5 – 4 мг/л NO_3^-. Из первоначального количества 2 мг/л PO_4^{-3} осталось только 0,25 мг/л в одном случае. Обычно содержание PO_4^{-3} понижалось до 0,2 – 0,02 мг/л, а в восьми из 32 случаев оно было даже ниже 0,02 мг/л. В опытах с летней водой, за исключением одного случая, потреблено около 98% нитрата (менее 0,5 мг/л NO_3^-), а содержание фосфата обычно также падало до низких значений. Ионы нитрита и аммония не образовывались в больших количествах и не играли заметной роли в этих двух опытах по снабжению водорослей азотом. В этих двух опытах с поверхностной водой добавления окисных солей железа не требовалось.

С биологической точки зрения поразительно то, что в обеих сериях опытов иногда наблюдалось чрезвычайно бурное развитие планктонных диатомей. В отдельных колбах доминировали также сине-зеленые водоросли. Стоит отметить также появление *Oscillatoria rubescens*. В культуре с летней водой из озера Констанс содержание 219 нитей в 1 мл видно невооруженным глазом. Так как водоросли пышно расцветали только в нескольких колбах в обеих сериях опытов, то можно сделать вывод, что поступление удобрений лишь с азотом и фосфором не определяет доминирующего либо подчиненного характера развития этих синих водорослей.

В соответствии с полученными результатами на вопрос, который был целью опытов, можно ответить следующим образом: при добавлении фосфатов и нитратов содержание всех других жизненно важных веществ в исследуемых озерах оказывается достаточным для того, чтобы вызвать повышенную продукцию планктона и чтобы все добавленные питательные вещества были потреблены и превращены в органические вещества. Благоприятным оказалось отношение фосфата к нитрату $PO_4^{3-}/NO_3^- = 1:10$. Так же как и в природных условиях, может иметь место биохимическое осаждение извести. Любым влиянием на культуры веществ, содержащихся в стеклянных сосудах, можно пренебречь, так как при контрольных опытах с фосфатами, нитратами и тем же количеством инъецированного материала, но с

дистиллированной водой вместо озерной воды рост не наблюдался. Поэтому для этих озер следует учитывать только соединения фосфора и азота, рассматривая их как минимальные вещества, имеющие большое значение для общей продукции планктона.

ПРИЗНАКИ ПОВЫШЕННОЙ ФОСФАТНОЙ ТРОФИКАЦИИ – ПРИМЕРЫ ОЗЕР ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЕВРОПЫ

На протяжении последних нескольких лет некоторые озера Центральной Европы регулярно анализировались на фосфат. Здесь рассмотрим три озера с различной степенью эвтрофикации: Констанс, Цюрихское и Грейфен.

Озеро Констанс

Вагнер [70] обобщил фосфатную трофикацию озера Констанс с помощью графической иллюстрации. Приводимые ниже величины заимствованы из этой иллюстрации:

Год	Содержание ионов PO_4, мг/м^3	Год	Содержание ионов PO_4, мг/м^3
1940	0	1960	30
1950	5	1965	52
1955	12	1968	80
		1970	113

Вагнер [69] сообщает, что повышение содержания фосфатов (ионов PO_4) составляет 3 – 6 мг/м^3 в год. Однако с 1964 по 1965 г. повышения не было. Вагнер объясняет это климатическими факторами: 1965 год был дождливым; только незначительное количество фосфата было смыто с берегов, но большее количество фосфата было вынесено из озера с потоками воды. Подобные же наблюдения сделаны мной для озер Швейцарии.

Хотя содержание фосфата в озере Констанс возросло значительно, все же в эпилимнионе фосфат является минимальным фактором.

Цюрихское озеро

О фосфатной трофикации Цюрихского озера опубликованы краткая статья и исчерпывающая работа по этому вопросу [62, 63]. Для того чтобы сравнить Цюрихское озеро с озером Констанс, я привожу

некоторые результаты, иллюстрирующие повышение содержания фосфата (ионов PO_4) в Цюрихском озере (ежегодные средние содержания для всего объема):

Год	Содержание ионов PO_4, мг/м^3	Год	Содержание ионов PO_4, мг/м^3
1946	69,6	1964	269,0
1950	82,4	1965	231,6
1956	126,1	1966	234,8
1960	152,0	1967	230,2
1961	171,7	1968	240,9
1962	189,2	1969	261,3
1963	202,3	1970	251,2

После второй мировой войны содержание фосфата в Цюрихском озере резко возросло. Огромное количество водорослей впервые появилось в 1949 г. Интересен тот факт, что содержание фосфата было максимальным в очень засушливом году (1964), тогда как в очень дождливые 1965 – 1966 гг. содержание фосфата не повысилось (не было особого смыва фосфатов с культивированных площадей земли, но наблюдалось понижение содержания PO_4^{3-}). По-видимому, глинистые частицы, смытые в озеро с берегов, связывали некоторое количество фосфатов.

Нитраты играли роль, противоположную роли фосфатов. Содержание нитратов в Цюрихском озере было выше в летние месяцы 1965 – 1966 гг., когда были сильные дожди, чем в предыдущие годы. Таким образом, сильные дожди вызвали понижение содержания фосфатов и повышение содержания нитратов.

Озеро Грейфен

Почти каждый год в озере Грейфен происходит полное перемешивание вод, т.е. это период общей циркуляции, во время которой содержание фосфата становится одинаковым от поверхности до дна. Среднегодовое содержание фосфата по отношению ко всему объему не было вычислено из анализов, производившихся в течение многих лет. Поэтому величины содержаний фосфата в воде относятся ко времени общей циркуляции:

Год	Содержание ионов PO_4, мг/м^3	Год	Содержание ионов PO_4, мг/м^3
1950	180	1961	1000
1951	220	1962	1000
1953	320	1963	1100
1954	550	1964	1300
1955	550	1965	1300
1956	600	1966	1000
1957	900	1967	1200
1958	800	1968	1320
1959	800	1969	1620
1960	900	1970	1450

В этом озере в годы сильных дождей содержание фосфатов также не повышалось, а значительно понижалось.

Начиная с 1960 г. очистные сооружения в Устере удалили около 90% фосфатов из сточной воды. В бассейне дренирования этого озера в Устере население невелико, и все же в 1950 – 1969 гг. отмечается увеличение содержания фосфатов. Как и в 1970 г., в настоящее время фосфаты все еще не удалены из вод озера на разных участках бассейна дренирования. Вследствие удаления фосфатов с помощью железо-возвратного шламового процесса воды, выходящие сегодня из очистных сооружений Устера, содержат меньше фосфатов, чем воды озера Грейфен во время общей циркуляции.

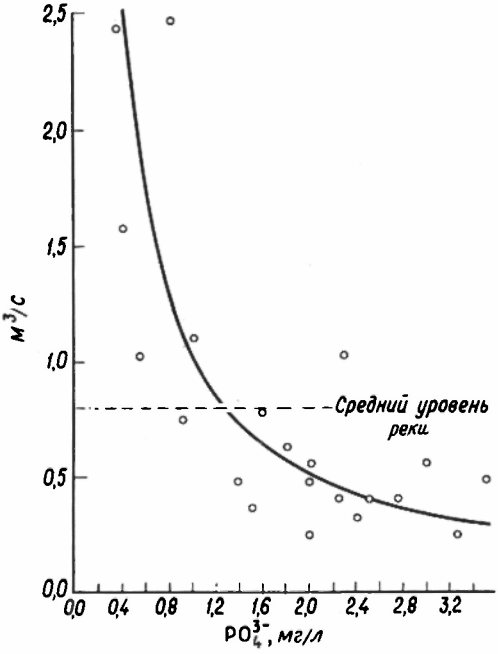
ПРОБЛЕМЫ ЭВТРОФИКАЦИИ, ВЫЗВАННЫЕ ДОБАВЛЕНИЕМ ФОСФАТОВ

Основная величина

Вследствие общей циркуляции в голомиктических озерах все водные механизмы сбалансированы сверху донизу. Как показал Бахман [5], известны также озера, в которых не происходит общей циркуляции. Из химических анализов следует, что озеро Ритом состоит из двух совершенно различных слоев воды, которые никогда не смешиваются. Глубина верхнего слоя 12 – 15 м. Финденегг [13] назвал такие озера меромиктическими. Другие озера, такие, как Тюрлер [45] и Цюрихское [28], могут быть классифицированы как факультативные меромиктические. Состояние максимальной циркуляции следует назвать общей циркуляцией или главной циркуляцией [46].

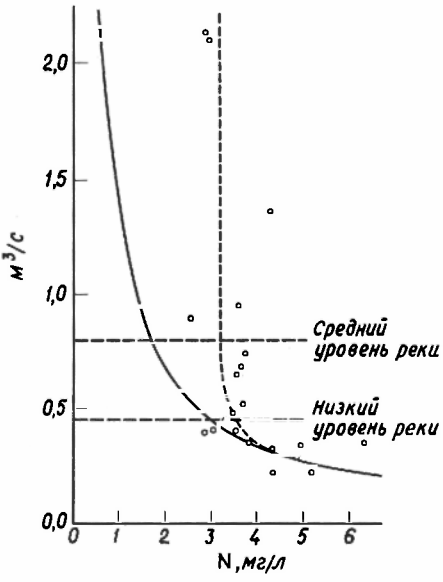
Во всех этих типах озер максимальные количества ионов фосфатов доступны для фитопланктона эпилимниона во время весеннего перемешивания. Мы характеризуем эту весеннюю максимальную величину как основную. Доступные ионы фосфата быстро потребляются во время возрастающей стратификации и повышения температуры воды.

При анализе проб полученные величины имеют очень высокие значения, так как используемый метод анализа обусловливает высвобождение некоторых связанных фосфатов. Если добавление фосфата из бассейна дренирования озера было бы прекращено, то рост водорослей прекратился бы после потребления ими основного количества фосфата.



Ф и г. 1А. Соотношения между расходом воды и концентрацией фосфатов в реке Мёнхальторфер.

Диаграмма показывает теоретическое разбавление среднего содержания фосфата в речной воде; штриховая линия обозначает средний уровень реки (по Плейшу [39]).

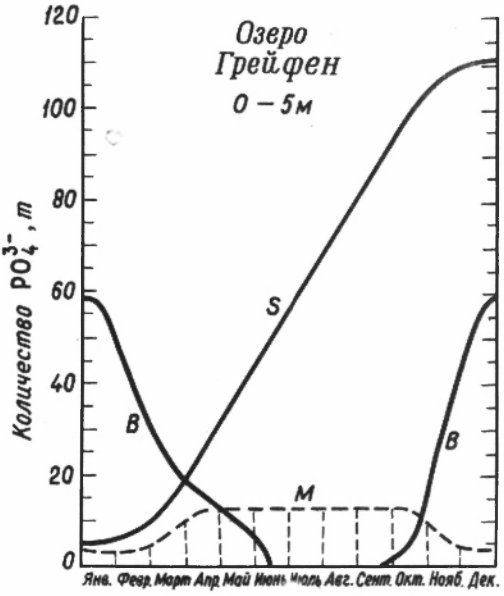


Ф и г. 1Б. Соотношения между расходом воды и концентрацией соединений неорганического азота.

На диаграмме показана кривая теоретического разбавления содержания азота, которое, как полагают, является постоянным; штриховая кривая построена на основании экспериментально замеренных величин (по Плейшу [39]).

Взаимоотношения между основным количеством и продолжающимся добавлением фосфата

В озерах Центральной Европы в период с марта по июнь основное количество фосфата уменьшается до следов или нуля. Значение *ежедневного добавления* ионов фосфата за счет сточных вод было



Ф и г. 2. Соотношения между количеством растворенного фосфата, присутствующим в эпилимнионе озера Грейфен (*B* – основная величина), и количеством фосфата, добавляемого ежемесячно в эпилимнион в результате сброса сточных вод.

Суммирующая кривая S получена последовательным прибавлением количеств фосфата, ежемесячно добавляемых в эпилимнион (M – ежемесячные количества).

показано на примере Цюрихского озера [64]. При расчете поступления фосфата в зону вегетации (глубиной 0 – 10 м в Цюрихском озере) было установлено, что около $^2/_3$ фосфата, ежегодно потребляемого в эпилимнионе, поступает непосредственно из сточных вод (фиг. 1А и 1Б). Влиянием летней турбулентности, зоопланктона, нейстона и сельского хозяйства пренебрегаем.

Точные данные по ежемесячному добавлению фосфата в озеро Грейфен имеются в публикации Плейша [39]; они получены также и

нами в результате исследований концентраций фосфата в озере на протяжении месяцев. Эти данные сравниваются на фиг. 2. Такое сопоставление показывает также, что по сравнению с основным содержанием количество фосфата, добавленного в эпилимнион, имеет большее значение для эвтрофикации. Количество фосфата, добавленного в водный слой озера Грейфен, в котором на протяжении года происходит рост водорослей, приблизительно в два раза больше по сравнению с основным количеством характерной для этого слоя во время главной циркуляции. Возможно также, что озеро характеризуется низким основным содержанием фосфата, но обладает склонностью к эвтрофикации вследствие высокого уровня ежедневных добавлений фосфата. Мы часто встречаемся с такого рода явлениями в крупных озерах, в которые недавно были добавлены значительные количества фосфата.

Ионы фосфата как стимуляторы роста бактерий

После того как Боссет [6] показал, что содержание бактерий в питьевой воде сильно возрастает при добавлении фосфатов, мы исследовали влияние добавок фосфата на рост бактерий в водах Верхнего и Нижнего Цюрихских озер. Пробы воды были отобраны с поверхности озера и с глубин 20 – 50 м. В нестерилизованную озерную

Таблица 1

Увеличение содержания бактерий в Цюрихском озере через 20 дней после добавления 2 мг/л PO_4^{3-} (среднее по двум пробам)

Место отбора проб	Содержание PO_4^{3-}, мг/л	Бактериальные колонии, отношение общего числа к массе
Верхнее Цюрихское озеро[1]		
На поверхности		
без добавления	<0,02	7,315
с добавлением	1,7	25,025
На глубине 20 м		
без добавления	<0,02	1,365
с добавлением	1,65	5,313

[1] Середина озера около Боплингена.

Продолжение таблицы

Место отбора проб	Содержание PO_4^{3-}, мг/л	Бактериальные колонии, отношение общего числа к массе
Нижнее Цюрихское озеро[1]		
На поверхности		
без добавления	<0,02	3,653
с добавлением	1,65	32,300
На глубине 50 м		
без добавления	0,25	1,773
с добавлением	2,1	5,225

[1] Середина озера около Талвила.

воду, содержавшуюся в темноте при температуре 20 °С в течение 20 дней вместе с пробой контрольной воды, был добавлен аналитический фосфат натрия. Спустя 20 дней пробы были исследованы на плотность бактерий. Для подсчета бактерий использовались чашки с агаром. Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что повышение плотности бактерий прямо пропорционально содержанию фосфата в воде Цюрихского озера.

Фосфат как стимулятор роста бактерий, обеспечивающих факторы роста водорослей

Общеизвестно, что бо́льшая часть пресноводных водорослей для интенсивного роста использует определенные факторы. Мы показали, что для *Cladophora glomerata* имеются многочисленные водные бактерии, способные продуцировать такие факторы роста [56]. С помощью чистой бактериальной культуры S_2 мы попытались определить, стимулируется ли размножение бактерий, продуцирующих факторы роста, при добавлении ионов фосфата. Предварительные опыты показали, что фосфат оказывает такое стимулирующее действие. Сейчас проводятся дальнейшие опыты с тем, чтобы установить, происходит ли одновременное повышение в продуцировании факторов роста и роста бактерий, как это предполагалось.

Судя по данным наших исследований, повышение добавок фосфатов в озере вызвало бы развитие следующих механизмов эвтрофикации:

повышение содержания бактерий,
повышение потребности в кислороде,
повышение в продуцировании факторов роста для водорослей,
усиление роста водорослей.

Фосфатная гипертрофия озер вызывает возрастающее продуцирование факторов роста, что обусловливает рост водорослей. Для того чтобы избежать засорения озер водорослями, необходимо сократить поступление фосфатов в воду.

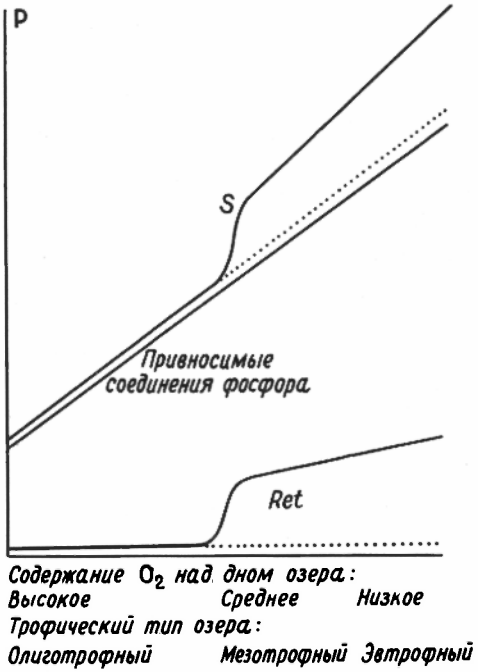
ПОВЫШЕНИЕ ЭВТРОФИКАЦИИ ОЗЕРА, ВЫЗВАННОЕ ВОЗВРАЩЕНИЕМ ОСАДОЧНОГО ФОСФАТА

Фосфат, адсорбируемый фитопланктоном, в большинстве случаев при погружении планктона отлагается в виде осадка. При проведении исследования осадков с целью определить, какое количество связанного фосфата повторно растворяется при разложении планктонных организмов, результаты зависят от характера озера. К органически связанным фосфатам относятся фосфаты, преимущественно высвобождающиеся из осадков [59]. Если разложение осадка происходит в аэробной среде, количество высвобождаемого осадочного фосфата значительно меньше, чем в анаэробных условиях. В двух озерах с аэробной средой было установлено высвобождение фосфата в количестве 1 – 2%, тогда как в анаэробной среде в тех же озерах высвобождение фосфата составило 8 – 28%, а в чрезвычайно эвтрофных озерах в такой же среде – до 44% [48, 56].

Часть этих фосфатов может возвращаться в эпилимнион во время главной циркуляции и приводить к возобновлению развития планктона. Голтерман внимательно изучал влияние ила на химию воды в связи с ее продуктивностью. (Голтерман и Климо [21] дают дополнительные ссылки.)

На примерах большого числа озер подмечено, что процесс эвтрофикации развивается не равномерно, а скачками, т.е. он имеет не плавный, а импульсный характер. Если поступление соединений фосфата в олиготрофное озеро происходит регулярно (фиг. 3), то эвтрофикация развивается постепенно до тех пор, пока не будет использован кислород, присутствующий в воде над илом на дне озера, во время периода летней стагнации. Если потребление кислорода над дном озера происходит впервые, то содержащиеся в осадках биогенные вещества могут возвращаться в свободную воду в больших количествах и в итоге принимать участие в цикруляции материала в озере.

Поэтому потребление кислорода в гиполимнионе вызывает внезапную дополнительную эвтрофикацию озера. Чем более полого и обширно дно озера, тем более ярко выражена внезапная эвтрофикация, обусловленная первым появлением глубинных вод, обедненных кислородом. Если каждой осенью в гиполимнионе нет кислорода, то внезапного повышения эвтрофикации больше не происходит, и создаются условия, в которых эвтрофикация снова развивается регулярно в зависимости



Ф и г. 3. Диаграмма скачкообразной эвтрофикации озера.
Ret — органически связанные фосфаты осадка, которые возвращаются в свободную воду; S — сумма привносимых соединений фосфора и соединений фосфора, возвращаемых в озеро из осадка.

от количества тех биогенных веществ, которые добавляются, и тех, которые возвращаются из осадка (фиг. 3). Высокий процент соединений азота возвращается из осадка в свободную воду озера [49, 56].

В сравнении с поступлением фосфатов из втекающих вод, значение возвращения осадка во время летней стагнации невелико, но основная величина для фосфатов возрастает (фиг. 2).

СТРАТИФИКАЦИЯ ВОДЫ, ВПАДАЮЩЕЙ В ОЗЕРО

Стратификация воды реки Рейн, впадающей в озеро Констанс

В холодный период года вертикальные обменные течения в озерах настолько интенсивны, что наряду с главной циркуляцией происходит равномерное перемешивание всей массы воды от поверхности до дна. В это время года вода, втекающая в озеро, более или менее равномерно перемешана со всей массой воды всего озера.

Летом условия иные – поверхностная вода теплее, а глубинная холоднее, чем втекающая вода. Поэтому втекающая вода располагается на том уровне глубины, где вода озера имеет такой же удельный вес, как и втекающая вода. Этот процесс расслоения был хорошо изучен в озере Констанс [24, 4]. Вода Рейна находит себе место в озере Констанс в летний период на глубине 5 – 30 м, течет вдоль правого берега на всем протяжении озера, все более смешиваясь с водой озера.

Поэтому такие удобрения, как фосфаты и нитраты, привнесенные в озеро этим крупным холодным притоком, вначале не доступны для поверхностного планктона. Только в результате постепенного смешивания удобрения все более поступают в трофгенный слой, где они обусловливают усиленное развитие планктона.

Стратификация сточной воды в озере Пфеффикон во время летней стагнации

Биологически очищенная сточная вода вначале сбрасывалась в озеро Пфеффикон по открытому каналу без полной или третичной очистки. Мы испытали, каким образом эта вода стратифицируется, и отобрали несколько проб с разных глубин вдоль линии, протягивающейся по направлению втекания сточной воды, а также вдоль линии, пересекающей угол между линией втекания и берегом, как показано в табл. 2. Распространение сточной воды, спущенной в озеро, можно было легко проследить с помощью химических и особенно бактериологических методов [65].

Стратификация сточных фосфатов в озере представляет особый интерес в отношении проблемы эвтрофикации. В поверхностной воде и даже вблизи берега не наблюдалось практически никакого повышения в содержании фосфата. Однако повышенные количества фосфата, обусловленные поступлением 6,4 мг/л фосфата, содержащегося в

Таблица 2

Стратификация фосфатов в озере Пфеффикон от места сброса сточных вод из очистных сооружений Пфеффикон (сентябрь 1953г.)

		2,5	5		10		20		50 м	(Левый радиус)	
0,3	PO_4^{3-}	< 0,2	< 0,04		<0,02		<0,02		<0,02		
1,5	мг/л	0,8	0,36		–		–		–		
2,5					0,24		<0,02		<0,02		
5,0							<0,02		<0,02		
7,5									<0,02		
10,0									<0,02		

Глубина сточных вод, м		Расстояние от места сброса сточных вод в озеро, м								(Центральный радиус)	
		2,5	5	7,5	10	15	20	35	50	100	500
0,3	6,4	<0,1	< 0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1,5		1,3	0,40	–	–	–	–	–	–	–	–
2,5				0,64	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
3,2					0,5	–	–	–	–	–	–
5,0						0,16	1,04	0,36	0,12	<0,02	<0,02
6,0							0,06	–	–	–	–
7,5								<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
10,0									<0,02	<0,02	<0,02

		2,5	5		10		20		50	(Правый радиус)	
0,3		<0,1	<0,04		<0,02		<0,02		<0,02		
1,5		1,2	0,50		–		–		–		
2,5					0,48		0,03		<0,02		
5,0							0,16		<0,02		

привносимой сточной воде, распространялись вниз по склону на расстояние 20 м от берега и на глубину 5 – 50 м. За пределами 20 м от берега, т.е. на глубине более 5 м, придонные слои воды озера уже не подвергались влиянию фосфата сточных вод (табл. 2).

В предшествующем случае фосфаты сточных вод достигали афотической зоны в сентябре таким образом, что вначале они не могли быть использованы фитопланктоном. Возможно, это главная причина того, что в середине лета продукция планктона в таких озерах обычно сокращается. Весной поверхностные воды обеднены питательными веществами, а питательные вещества металимниона поступают на поверхность только осенью в результате частичной циркуляции. Это объясняет второй максимум развития фитопланктона, который обычно имеет место осенью.

Выбор глубины для спуска сточной воды в озера

В случае озера Пфеффикон сточная вода летом прохладнее, чем поверхностная вода в озере, поэтому она погружается в более глубинные слои. Если в озере разрешается купанье, то, несомненно, было бы нежелательно спускать сточную воду на поверхность, так как вызываемые ветром течения могут помешать погружению сточной воды в более глубинные слои озера. Однако глубинные воды озера, бесспорно, должны быть защищены от сточной воды, чтобы был безопасным забор питьевой воды.

В Цюрихском озере на глубинах 30 – 40 м имеются многочисленные пункты забора питьевой воды. Термоклин расположен на глубине 5 – 15 м [28]. Глубина 3 – 6 м выбрана в качестве глубины выхода вод из механически-биологических очистных сооружений, в которых удаляются также фосфаты. Эти глубины на верхней границе термоклина оказались подходящими. Потребляемые водорослями питательные вещества, которые все же попадают в озеро, несмотря на очистку сточной воды, располагаются в зоне с плохим освещением. Таким образом, защищаются пункты забора питьевой воды и пляжи для купанья. Глубины спуска сточной воды должны быть соответственно скорректированы в озерах с иным характером стратификации воды.

ФОСФАТ КАК ФАКТОР, ОГРАНИЧИВАЮЩИЙ РОСТ, И ОЛИГОТРОФИКАЦИЯ ОЗЕР

Под олиготрофикацией мы подразумеваем уменьшение количества питательных веществ для водорослей, вызывающее сокращение продукции водорослей в озере. Олиготрофикация эвтрофных озер

важна для устранения нежелательных последствий, влияющих на обработку воды для питьевых нужд, рыболовство, санитарные условия купанья и отдых (туризм). Развитие вредных водорослей лучше всего контролируется путем ограничения привноса фосфатов по следующим причинам:

1. В олиготрофных озерах присутствуют лишь следы фосфата.

2. Естественные притоки, впадающие в озера, содержат очень мало фосфата, если они не подвержены загрязнению в результате деятельности человека, но они содержат большие количества нитратов.

3. По сравнению с соединениями азота с сельскохозяйственных полей смывается меньшее количество фосфатов.

4. Дождевая вода часто содержит большие количества соединений азота, чем могут использовать растения.

5. Бактерии и сине-зеленые водоросли, живущие в озерной воде, способны фиксировать азот или продуцировать факторы роста для водорослей.

6. Добавление только одного фосфата в озерную воду достаточно для усиления роста бактерий и сине-зеленых водорослей.

7. Некоторые сине-зеленые водоросли выделяют токсические вещества, которые весьма токсичны для теплокровных животных.

8. Соединения азота, выделяемые разлагающимися частями организмов и содержащиеся в иле, возвращаются в биохимический цикл в больших количествах, чем соединения фосфата.

9. В эвтрофных озерах нитраты время от времени удаляются в процессе денитрификации.

10. Удаление фосфатов из сточных вод производится дешевым и доступным способом (с помощью квасцов или $FeCl_3$ в активированном шламе).

МЕРЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЭВТРОФИКАЦИИ ОЗЕР

Периферические трубопроводы

Периферические трубопроводы применяются для сбора отработанной воды из бассейна дренирования озера и подачи ее в центральное очистное сооружение. Очищенная вода затем направляется прямо в сток озера. Такие трубы особенно удобны для небольших озер, для которых не требуется прокладка трубопроводов на слишком большие расстояния.

Несколько лет тому назад такие трубопроводы были сооружены вокруг озер Тегерн (ФРГ), Зелл (Австрия), Халлвил (Швейцария). Еще в 1912 г. вокруг нижней части Шюрихского озера были проложены

две трубы длиной около 6 км каждая. Одна труба протягивалась из Килхберга, а другая – из Золликона до стока озера. Оба трубопровода охватывали часть города Цюрих. Эти трубы были проложены для предохранения водоснабжения из этой части озера, и, несомненно, сооружение таких труб представляет собой наиболее эффективную меру предосторожности. При прокладке подобных труб следует учитывать повышение уровня воды во время дождей. Вопрос о прокла́дке труб вокруг больших озер зависит от многих локальных факторов. Сообщения об этом сделаны Лиепольтом [31] и Финденеггом (устное сообщение).

Удаление фосфатов из сточных вод

Имеется много публикаций по вопросу об удалении фосфатов из сточных вод. Я имею 12-летний опыт удаления фосфата с помощью активированного шлама. Хлорид окисного железа (10 – 15 мг/л Fe^{3+}) постоянно добавляется во вход и выход аэрационного резервуара. Таким способом можно удалить около 90% фосфатов. Объем шлама не увеличивается, и шлам фосфата окисного железа не растворяется во время разложения.

В Швейцарии стоимость сооружений для удаления фосфатов составляет 1 – 2% общей стоимости механической и биологической очистки. Стоимость используемых химикатов равна 2 – 3 долл. на 1000 $м^3$ воды, или около 0,5 долл. на одного человека в год [60, 61].

С 1966 г. в Швейцарии учреждены стандарты для условий спуска воды из очистных сооружений. Эта очищенная сточная вода, замеряемая ежедневно, не должна содержать PO_4^{3-} более 2 мг/л.

19 июня 1967 г. Швейцарский федеральный совет обратился с просьбой ко всем общинам, расположенным в районах бассейнов дренирования озер, принять меры по удалению фосфатов из сточных вод. На сегодняшний день имеются более 20 очистных сооружений по удалению фосфата из сточных вод.

Удаление нитратов и других ионов здесь не рассматривается.

Запрет на добавление фосфатов в питьевую воду

Фосфаты часто добавляются в питьевую воду, но это значительно повышает содержание бактерий в распределительной системе и ухудшает качество питьевой воды (исследования доктора Боссета, Лозанна, 1965). По этой причине Швейцарский департамент общественного здравоохранения в Берне запретил добавление фосфатов в питьевую воду (циркуляр № 16, касающийся использования фосфатов при обработке питьевой воды, 1966). Эта мера очень важна для защиты

воды. Таким путем можно прекратить избыточное увеличение фосфатов в сточных водах.

Фосфат в моющих средствах

Хорошо известно, что после второй мировой войны производились многочисленные стиральные и моющие средства, содержащие высокие концентрации фосфатов, которые могут использоваться предприятиями. После использования такие фосфаты идут в сточные воды. Там, где сточная вода связана с центральным очистным сооружением, фосфаты можно удалить в процессе трехстадийной очистки, прежде чем они достигнут озер и рек, которые могут быть загрязнены ими.

Однако имеется много изолированных домов, которые в течение ближайшего времени не будут связаны с центральным очистным сооружением. Поэтому было бы лучше использовать новые моющие средства, которые не содержат или содержат очень мало фосфата. Тогда соответственно потребовалось бы меньше осаждающих веществ в очистных сооружениях и эксплоатационные расходы были бы ниже. Однако новые, свободные от фосфатов моющие средства должны быть тщательно испытаны лимнологами для того, чтобы защитить воду, прежде чем они поступят в продажу.

Меры, запрещающие сброс жидкого навоза и отходов силоса

В некоторых центральноевропейских странах запрещается спускать жидкий навоз и отходы силоса в воду. Эти сельскохозяйственные сточные воды лучше всего использовать на полях.

ДВА АСПЕКТА САНИТАРИИ ОЗЕР

Меры, дающие немедленный эффект

Для многих озер глубину 0 – 5 м можно рассматривать как особую зону активности планктона. В Цюрихском озере эта зона занимает объем $350 \cdot 10^6$ м^3. В день в эту зону поступает $750 \cdot 10^6$ мг фосфата, или 2 мкг/л PO_4^{3-}, или 0,002 мг/л PO_4^{3-}. Эти количества замеряются очень легко, но они постоянно потребляются фитопланктоном озера. Другими словами, ежедневное добавление фосфата, особенно за счет сточных вод, обусловливает постоянный высокий уровень развития фитопланктона летом. Поскольку в мае зимний привнос поверхностных вод становится ограниченным, дальнейшее добавление

фосфата в озеро вызывает рост планктона в течение оставшейся половины лета.

Упомянутые факты имеют большое значение для борьбы с эвтрофикацией. Если путем удаления фосфатов их содержание в водах, выходящих из очистных сооружений, уменьшается на 90%, то начиная с середины мая в такой же степени должен уменьшаться рост водорослей. Это означает увеличение содержания кислорода в глубинных водах. Если очень хорошо организовать работу по сокращению количества фосфата в озере, то на следующее лето это приведет к быстрому снижению роста водорослей.

Меры, дающие длительный эффект

При достаточном уменьшении добавления фосфатов основная величина фосфата в озере вместо повышения будет понижаться. Спустя много лет перед началом вегетативного периода водоросли будут получать все меньше фосфатов, и содержание питательных веществ в озере приблизится к первоначальному уровню.

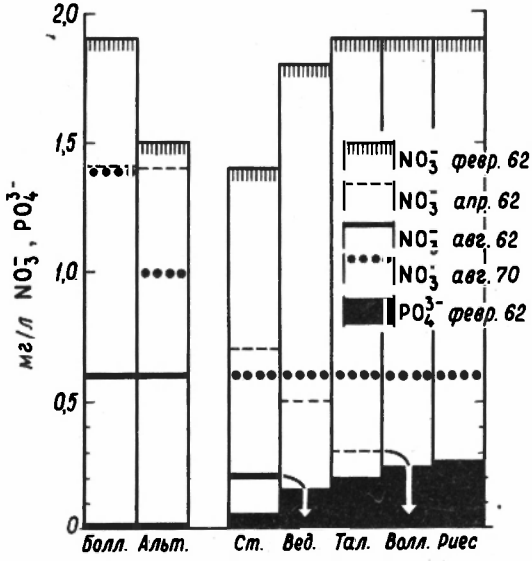
БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЫ, ОТБИРАЕМЫЕ ИЗ ВОДЫ ОЗЕРА

Метод выращивания планктона в пробирках [51, 53, 55] представляет особый интерес для изучения роста фитопланктонных организмов в озерах и влияния на них фосфатов и нитратов. Для своих опытов Голдман [20] и Гэхтер [16] использовали подобные принадлежности. Эти опыты показали большое значение фосфатов для роста планктонных водорослей. Как и следовало ожидать, не все водоросли обладают одинаковыми потребностями в отношении концентрации фосфата. С помощью планктонных тестовых пробирок было показано, что если искусственно изменить фосфатный фактор среды, то состав планктонного биоценоза также быстро изменяется. При повышении содержания фосфата *Ankistrodesmus* и *Selenastrum*, так же как и другие зеленые водоросли и диатомеи, растут очень быстро [55]. Исследования Гэхтера свидетельствуют о том, что планктонная первичная продукция могла явно увеличиться с марта по октябрь в результате удобрения фосфатами.

ИЗМЕНЕНИЯ В СОДЕРЖАНИИ ФОСФАТА И НИТРАТА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПРИТОКОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В ДВУХ ОЗЕРАХ

Цюрихское озеро представляет интересный пример, на котором можно проследить взаимосвязанное поведение нитрата и фосфата. Самое большое количество воды оно получает из Верхнего озера. Этот

приток воды характеризуется высоким содержанием нитрата и низким содержанием фосфата. Богатые фосфатом сточные воды раньше втекали в это длинное узкое озеро с обеих сторон. Поэтому в верхней части озера основная величина во время главного периода циркуляции была явно ниже, чем в нижней части озера. Но большие количества фосфатов постоянно втекают в эпилимнион также в летнее время. Летом в поверхностных водах эти ионы фосфата быстро и полностью потребляются фитопланктоном.



Ф и г. 4. Поведение нитратов и фосфатов в сточных водах, попадающих в Верхнее Цюрихское озеро у Боллингена и Альтендорфа, и в Нижнее озеро — у Стэфа, Веденсвила, Талвила, Волпинсхофена и Риесбаха, 1962 и 1970 гг.

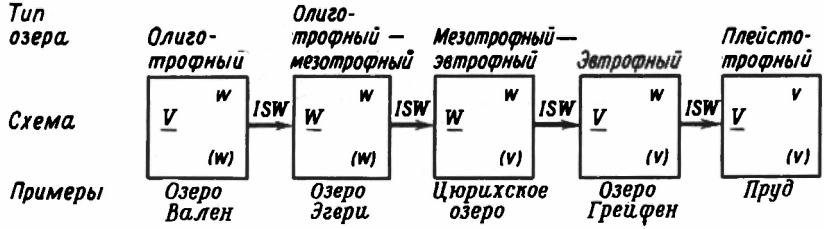
Влияние добавления фосфата к нитрату показано на фиг. 4. В Верхнем озере основное содержание фосфата и ежедневное добавление фосфата были все еще столь ограничены, что в апреле была использована только небольшая часть нитратов и даже в августе нитраты не были полностью потреблены. Основное содержание фосфата в Цюрихском озере повысилось от Стэфа до Риесбаха. Ежедневное добавление фосфата в эту часть озера было также высоким. В результате в апреле 1962 г. содержание нитрата быстро понизилось, и около Воллисхофена и Риесбаха оно упало почти до нуля. В августе 1962 г. около Стэфа оставалось лишь небольшое количество нитрата, а в

Веденсвиле содержание нитрата упало почти до нуля в результате ежедневного добавления фосфата.

С 1967 по 1970 г. общины улучшили работу по очистке сточных вод в районах водосбора Цюрихского озера. Почти на всех очистных сооружениях теперь из сточных вод удаляются 90% фосфатов. Поэтому ежедневное добавление фосфата значительно сокращено. В то же время видно, что в августе 1969 и 1970 гг. в поверхностных водах Цюрихского озера нитраты более не потреблялись полностью. Как следует из фиг. 4, в растворе остается 0,6 мг/л NO_3^-. На основании ранних исследований нужно признать, что фосфат снова является фактором, ограничивающим рост органических форм в Цюрихском озере. Исследования продолжаются.

ИЗМЕНЕНИЯ В СООТНОШЕНИИ ФОСФАТ — НИТРАТ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ЭВТРОФИКАЦИИ ОЗЕР

Наблюдения по многочисленным озерам Швейцарии легли в основу схемы, показанной на фиг. 5. На схеме отражены процессы озерной эвтрофикации и поведение фосфатов и нитратов в эпилимнионе в летнее время. Как показано ранее, ограничивающий фактор роста водорослей в олиготрофных озерах, на которые человеческая деятельность не оказывала никакого влияния или влияла незначительно,



Фиг. 5. Схема эвтрофикации, выраженная максимальными величинами эвтрофикации поверхностных вод в летний период.

V — более 0,2 мг/л NO_3^-; W — менее 0,2 мг/л NO_3^-; v — более 20 мг/м³ PO_4^{3-}; w — менее 20 мг/м³ PO_4^{3-}; (v) — более 10 мг/м³ PO_4^{3-} после прокаливания; (w) — менее 40 мг/м³ PO_4^{3-} после прокаливания; ISW — привносимые сточные воды.

представлен все же фосфатом. Свободные ионы нитратов присутствовали в этих озерах на протяжении года. Поэтому удаление нитрата из сточных вод в этих случаях было бы бесполезным.

Ежедневное добавление большого количества фосфата со сточными водами в олиготрофное озеро приводит к тому, что планктонные

водоросли полностью потребляют нитраты в поверхностной воде. Так как все ионы фосфата, поступающие в озеро, вначале связаны с органическим веществом, содержание свободного фосфата в поверхностной воде не повышается. Если все больше и больше фосфатов и нитратов поступает в озеро, то эти ионы не всегда могут быть полностью использованы в поверхностной воде. Это приводит к образованию озер эвтрофных и плейстотрофных типов (фиг. 5).

В случае Цюрихского озера ежедневное добавление фосфата было сокращено в результате удаления фосфата в очистных сооружениях за последние годы. В итоге произошла олиготрофикация озера (Томас, 1971).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так как фосфаты являются удобрениями, они обусловливают рост растений в реках и озерах. Особенно они ускоряют рост бентосных и планктонных водорослей. Быстрый рост водорослей может привести ко вторичному загрязнению воды. Водоросли время от времени погибают, и их разложение приводит к третичному загрязнению. Олиготрофные озера с чистой водой содержат очень небольшие количества фосфата, но часто значительные количества нитрата. В таких условиях фосфаты сточных вод оказывают особенно неблагоприятное влияние на воду озер.

Давно известно, что в одинаковых географических условиях на почвах с определенным химическим составом произрастают одинаковые сообщества растений. Растения, для роста которых благоприятен карбонат кальция, развиваются в почвах, обогащенных им, а растения, для которых карбонат кальция неблагоприятен, растут на почвах, где его нет. Подобным же образом отсутствие или обилие определенных других веществ, таких, как молибден, медь, ванадий, кобальт, бор, мышьяк и т.д., или органических веществ имеет селективное влияние на развитие определенных типов водорослей и водорослевых сообществ. До нынешнего дня не было найдено экономически оправданного способа, с помощью которого можно с уверенностью сократить рост водорослей в воде путем уменьшения добавления таких веществ; железо представляет собой другой металл, который также постоянно добавляется в озерную воду, так как почва содержит богатые железом соединения.

Помимо фосфата из сточных вод, в озера поступает незначительное количество фосфата из других источников, поэтому возникает вопрос, возможна ли олиготрофикация озера путем уменьшения добавления фосфата. Меры, предпринятые в двух крупных озерах, дают

ответ на этот вопрос. Сточные воды, которые ранее спускались в озеро Вашингтон, в настоящее время очищаются в очистных сооружениях и затем откачиваются в море. Вскоре Эдмондсон [9] подтвердил значительное улучшение качества воды в озере, в которое фосфат больше не привносился.

Сточные воды из районов водосбора Цюрихского озера в настоящее время очищаются в 12 очистных сооружениях механическим и биологическим методами и освобождаются от фосфатов путем обработки сточных вод $FeCl_3$ [66]. После того как это было сделано, вода в Цюрихском озере снова стала чистой, зеленовато-голубой, содержащей значительно меньшее количество водорослей. Содержание кислорода в озере было существенно более благоприятным за последние 4 года, чем за предыдущие четыре десятилетия (Томас, 1971). Если эти улучшения можно поддерживать также в течение засушливых лет, то мелиорацию озера можно рассматривать как весьма удовлетворительную. Даже сегодня можно с уверенностью заявить, что обработка сточных вод с помощью $FeCl_3$ совсем не приводит к неблагоприятным последствиям. В будущем будет испытана дальнейшая программа работ по очистке и сохранению озера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ambühl H.*, "Die Künstliche Belüftung des Pfaffikersees; Orientierung über die ersten Ergebnisse", Verb. Schweiz. Abwasserfachleute, Ber. Nr. 77/3, 1962.
2. *Ambühl H.*, "Die Nahrstoffelimination aus der Sicht des Limnologen", Schweiz. Z. Hydrol., **26**, 569 – 594, 1964.
3. *Atkins W.R.G.*, "The Phosphate Content of Fresh and Salt Waters in Its Relationship to the Growth of Algae Plankton", J. Mar. Biol. Assoc. U.K., **13**, 119, 1923.
4. *Auerbach M.*, "Die Oberflächen-und Tiefenströme im Bodense", Deut. Wasserwirtsch., **34**, 193 – 202, 358 – 366, 1939.
5. *Bachmann H.*, "Temperaturen des Ritomsees" Schweiz. Z. Hydrol., **2**, H.3, 21 – 28, 1924.
6. *Bosset E.*, "Incidences hygiéniques de la vaccination des eaux de boisson au moyen de polyphosphates", Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas Wasserfachmännern, **45**, 146 – 148, 1968.
7. *Edmondson W.T.*, "Changes in Lake Washington Following in Increase in the Nutrient Income", Verh. Int. Verein. Limnol., **14**, 167 – 175, 1961.
8. *Edmondson W.T.*, "Changes in the Oxygen Deficit of Lake Washington", Int. Soc. Theor. Appl. Limnol., Proc., **16**, 153 – 158, 1966.
9. *Edmondson W.T.*, "The History of Lake Washington", in Metro – The First Ten Years, Municipality of Metropolitan Seattle, 39, 1969.
10. *Edmondson W.T.*, "Eutrophication in North America", in Eutrophication, Causes, Consequences, Correctives, Proceedings of a Symposium, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 124 – 149, 1969.

11. *Elster H.J., Lehn H.*, Bodensee-Projekt der deutschen Forschungsgemeinschaft, Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, 1963.
12. *Esehmann K.H.*, "Die Sanierung des Wilersees durch Ableitung des Tiefenwassers", Gesundheitstech. (Zürich), **3**, Nr. 5, 125 – 128, 1969.
13. *Findenegg I.*, "Beiträge zur Kenntnis des Ossiacher Sees", Carinthia, 2, 1934.
14. *Forel F.A.*, Handbuch der Seenkunde; Allgemeine Limnologie, Verlag J. Engelhorn, Stuttgart, 249, 1901.
15. *Frey D.G.*, Limnology in North America, The University of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 734, 1963.
16. *Gächter R.*, "Phosphorhaushalt und planktische Primarproduktion im Vierwaldstattersee (Horwer Bucht)", Schweiz. Z. Hydrol., **30**, 1 – 66, 1968.
17. *Gessner Fr.*, "Phosphat und Nitrat als Produktionsfaktoren der Gewässer", Verh. Int. Verein. Limnol., **7**, 525 – 538, 1935.
18. *Gessner Fr.*, "Die Phosphararmut der Gewässer und ihre Beziehungen zum Kalkgehalt", Int. Rev. Hydrobiol., **40**, 197 – 207, 1939.
19. *Gessner Fr.*, Hydrobotanik II, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 701, 1959.
20. *Goldman C.R.*, "A Method of Studying Limiting Factors in situ in Water Columns Isolated by Polyethylene Films", Limnol. Oceanogr., **7**, 99 – 101, 1962.
21. *Golterman H.L., Clymo R.S.*, "Chemical Environment in the Aquatic Habitat", Proceedings I.B.P. Symposium, N.V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amstredam, 322, 1967.
22. *Grote A.*, "Der Sauerstoffhaushalt der Seen", Binnengewässer, **14**, 1934.
23. *Juday Ch., Birge E.A.*, "A Second Report on the Phosphorus Content of Wisconsin Lake Waters", Trans. Wis. Acad. Sci., **26**, 353, 1931.
24. *Kiefer F.*, Naturkunde des Bodensees, Jan Thorbecke Verlag, Lindau und Konstanz, 169, 1955.
25. *Kliffmüller R.*, "Beiträge zum. Stoffhaushalt des Bodensees: Stickstoff- und Phosphor-Haushalt", Arch. Hudrobiol., Suppl. XXXV, **3**, 309 – 371, 1969.
26. *Kolkwitz R., Marsson M.*, "Oekologie der pflanzlichen Saprobien", Ber. Deut. Bot. Ges., **26**, 505 – 519, 1908.
27. *Kolkwitz R., Marsson M.*, "Oekologie der tierischen Saprobien", Int. Rev. Ges. Hydrobiol. Hydrogr., **2**, 126 – 152, 1909.
28. *Kutschke I.*, "Die thermischen Verhaltnisse im Zürichsee zwischen 1937 und 1963 und ihre Beeinflussung durch meteorologische Faktoren", Vierteljahrsschr. Naturforsch Ges. Zürich, **111**, 47 – 124, 1966.
29. *Lauterborn R.*, "Die Vegetation des Oberrheins", Verh. Naturhist. Med. Ver. Heidelberg, N.F., **10**, 450 – 502, 1910.
30. *Liebmann H.*, "Tegernsee", Münchn. Beitr. Z. Abwasser-, Fisch,, Flussbiol., Bd. 6, 1959.
31. *Liepolt R.*, "Die limnologischen Verhältnisse des Zelersees, seine Verunreinigung und Sanierung", Föderation Europäischer Gewasserschutz, Symposium Salzburg, Sept. 1966.
32. *Mercier P., Gay S.*, "Effets de l'aération artificielle soulacustre au lac de Bret", Schweiz. Z. Hydrol., **16**, 248 – 308, 1954.

33. *Minder L.*, "Der Zürichsee im Lichte der Seetypenlehre", Neujahrsblatt Naturforsch Ges. Zürich, 1943.
34. *Naumann E.*, "Grundzüge der regionalen Limnologie", Die Binnenfewässer, Bd. 11, 1 – 176, 1932.
35. *Nümann W.*, "Die Möglichkeiten der Gewässerreiningung mit hoheren Pflanzen nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen und theoretischen Ueberlegungen", Int. Rev. Ges. Hydrobiol., **55**, 149 – 158, 1970.
36. *Odermatt J.*, "Limnologische Charakterisierung des Lauerzersees mit besonderer Berücksichtigung des Planktons", Schweiz. Z. Hydrol., **32**, 1 – 75, 1970.
37. *Ohle W.*, "Der labile Zustand ostholsteinischer Seen", Der Fischwirt, **12**, 7, 1951.
38. *Olszewski P.*, "Versuch einer Ableitung des hypolimnischen Wasseres aus einem See", Verh. Int. Verein. Limnol., **14**, 855 – 861, 1961.
39. *Pleiseh P.*, "Die Herkunft eutrophierender Stoffe beim Pfäffiker- und Greifensee", Vierteljahrsschr. Naturforsch Ges. Zürich, **115**, 127 – 229, 1970.
40. *Provasoli L.*, "Algal Nutrition and Eutrophication", in, Eutrophication, Causes, Consequences, Correctives, Proceedings of a Symposium, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 574–593, 1969.
41. *Rivier O.*, "Recherches hydrobiologiques sur le lac de Morat", Bull. Soc. Neuchâteloise Sci. Nat., **61**, 1936.
42. *Stangenberg M.*, "Zur Oligotrophie des Ohrid-Sees", Arch. Hydrobio. Rybactwa, XII, Suwalki, 153 – 178, 1939.
43. *Stewart K.M., Rohlich G.A.*, Eutrophication – A Review, California State Water Quality Control Board, Publ. No. 34, 188, 1967.
44. *Thienemann A.*, "Der Sauerstoff im eutrophen und oligotrophen See", Binnengewässer, **4**, 1 – 175, 1928.
45. *Thomas E.A.*, "Limnologische Untersuchungen am Türlersee", Schweiz. Z. Hydrol., **11**, 90 – 177, 1948.
46. *Thomas E.A.*, "Regionallimnologische Studien an 25 Seen der Nordschweiz", Verh. Int. Verein. Limnol., **10**, 489 – 495, Cg. 479, 1949.
47. *Thomas E.A.*, "Zur Bekämpfung der See-Eutrophierung: Empirische und experimentelle Untersuchungen zur Kenntnis der Minimumstoffe in 46 Seen der Schweiz und angrenzender Gebiete", Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas Wasserfachmännern, 25 – 32, 71 – 79, 1953.
48. *Thomas E.A.*, "Phosphatgehalt der Gewässer und Gewässerschutz, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas Wasserfachmännern, **35**, 224 – 231, 271 – 277, 1955.
49. *Thomas E.A.*, "Stoffhaushalt und Sedimentation im oligotrophen Aegerisee und im eutrophen Pfäffiker- und Greifensee", Mem. Ist. Ital. Idrobiol., Suppl. **8**, 357 – 465, 1955; Colloque IUBS, 19, 1955.
50. *Thomas E.A.*, "Ueber die Bedeutung der abwasserbedingten direkten Sauerstoffzehrung in Seen", Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas Wasserfachmänneren, **35**, 119 – 129, 1955.
51. *Thomas E.A.*, "Das Plankton-Test-Lot, ein Gerät zum Studium des Verhaltens von Planktonorganismen im See", Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas Wasserfachmänneren, 1958.
52. *Thomas E.A.*, "Sauerstoffminima und Stoffkreisläufe im ufernahen Oberflächenwasser des Zürichsees (Cladophora- und Phragmites-Gürtel)", Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas und Wasserfachmannern, 40, 140 – 147.

53. *Thomas E.A.*, "Vergleiche über die Planktonproduktion in Flaschen und im Plankton-Test-Lot", Verh. Int. Verein. Limnol., **14**, 140 – 146, 1961.
54. *Thomas E.A.*, The Eutrophication of Lakes and Rivers, Cause and Prevention, Biological Problems in Water Pollution, Third Seminar, U.S. Department of Health, Education and Welfare, 1962.
55. *Thomas E.A.*, "Thermisch bedingte Horizontalzirkulationen, Wasserchemismus und Algenwucherungen an Zürichseeufern", Hydrobiol., **20**, 40–58, 1962.
56. *Thomas E.A.*, "Versuche über die Wachstumsförderung von Cladophora- und Phizoclonium-Kulturen durch Bakterienstoffe", Ber. Schweiz. Bot. Ges., **73**, 504 – 518, 1963.
57. *Thomas E.A.*, "Massenentwicklung von Lamprocystis roseo-persicina als tertiäre Verschmutzung am Ufer des Zürichsees", Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich, **109**, 267 – 276, 1964.
58. *Thomas E.A.*, "Seetypen und Gewässerschutz", Vierteljahrsschr. Naturforsvh. Ges. Zürich, **109**, 511 – 517, 1964.
59. *Thomas E.A.*, "Phosphate-Elimination in der Belebtschlammanlage von Männedorf und Phosphat-Fixation in See-und Klärschlamm", Vierteljahrsschrift Naturforsch. Ges. Zürich, **110**, 419 – 434, 1965.
60. *Thomas E.A.*, "Der Verlauf der Eutrophierung des Zürichsees", Mittl. Oesterr. Sanit., **66**, 1965.
61. *Thomas E.A.*, "Der Pfäffikersee vor, während und nach künstlicher Durchmischung", Verh. Int. Verein. Limnol., **16**, 144 – 152, 1966.
62. *Thomas E.A.*, "Die Phosphat-Hypertrophie der Gewässer; Notwendigkeit und technische Möglichkeit der Zufuhr-Drosselung", Chem. Weekolad, **63**, 305 – 319, 1967.
63. *Thomas E.A.*, "Die Phosphattrophierung des Zürichsees und anderer Schweizerseen", Mitt. Int. Ver. Limnol., **14**, 231 – 242, 1968.
64. *Thomas E.A.*, "The Process of Eutrophication in Central European Lakes", in Eutrophication, Proceedings of a Symposium, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 29 – 49, 1969.
65. *Thomas E.A.*, "Untersuchungen über Auswirkungen und Folgen der Einschichtung von Abwässern in Seen", Verh. Int. Verein. Limnol., **17**, 226 – 239, 1969.
66. *Thomas E.A.*, *Rai H.*, "Betriebserfahrungen mit Phosphatelimination bei 10 kommunalen Kläranlagen im Kanton Zürich", Gas, Wasser, Abwasser, **50**, 179 – 190, 1970.
67. *Vollenweider R.*, Scientific Fundamentals of the Eutrophication of Lakes and Flowing Waters, with Particular Reference to Nitrogen and Phosphorus as Factors in Eutrophication, Organisation for Economic Co-operation and Development, September, DAS/CSI 68, 21, 1968.
68. *Vollenweider R.*, A Manual on Methods for Measuring Primary Production in Aquatic Environments, Blackwell, Oxford and Edinburgh, 213, 1969.
69. *Wagner G.*, "Beiträge zum Sauerstoff-, Stickstoff- und Phosphorhaushalt des Bodensees", Arch. Hydrobiol., **63**, 86 – 103, 1967.
70. *Wagner G.*, "Die Zunahme der Belastung des Bodensees", gwf-Wasser/Abwasser, **111**, 485 – 487, 1970.
71. *Yoshimura S.*, "Seasonal Variation in Content of Nitrogenous Compounds and Phosphate in the Water of Takasuka Pond, Saitama, Japan", Arch. Hudrobiol., **24**, 155, 1930.

33

ЭВТРОФИКАЦИЯ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СООБЩЕСТВА

И. Маккентун

Директор отделения прикладной технологии,
Агентство по защите окружающей среды, Вашингтон

Термин "эвтрофикация" означает обогащение вод питательными веществами наряду с сопутствующими биологическими явлениями в результате деятельности человека или естественным путем. Согласно современным данным, фосфор и азот являются теми химическими компонентами, которые обычно вызывают эвтрофикацию. Существенны также и другие компоненты, такие, как углерод, витамины, микроэлементы, но как правило, не они определяют развитие организмов, наносящих ущерб природным водоемам.

Ланд [48] в своем исчерпывающем обзоре пишет: "Азот и фосфор могут рассматриваться как два главных элемента, ограничивающих первичную продукцию. В некоторых тропических и чрезвычайно эвтрофных озерах умеренной зоны азот может быть более важным лимитирующим фактором, чем фосфор. Во многих других озерах фосфор присутствует в очень низких концентрациях и, по-видимому, является главным фактором, лимитирующим продукцию. Данные, полученные из практики добавления удобрений в рыбные пруды, а также сведения, известные об эвтрофикации озер сточными водами, подтверждают точку зрения, что фосфор играет главную роль в продуктивности водоемов". Установлено, что в отдельных природных водоемах углерод, так же как и молибден, может быть лимитирующим фактором [27, 42].

Полученные данные свидетельствуют о том, что:

1) при наличии других факторов, стимулирующих рост, высокие концентрации фосфора связаны с ускоренной эвтрофикацией озер;

2) проблемы, вызванные развитием водных растений, характерны для тех водоемов или каких-либо стоячих вод, где содержание фосфора ниже, чем критические содержания фосфора в потоках;

3) водоемы и другие стоячие воды накапливают фосфаты за счет втекающих потоков и часть этих фосфатов сохраняется в консолидированных осадках;

4) концентрации фосфора, критические для развития растений, различны и одна и та же концентрация в одном районе может обусловить вредоносный рост растений и быть безвредной для другого района.

По литературным данным в табл. 1 суммированы потенциальные количества фосфора, поступающие в водную систему из различных источников.

Таблица 1

Количество фосфора, поступающего в водную экосистему [51]

Главные источники
Сброс и просачивание сточных вод: 1,36 кг на одного человека в год[1]
Некоторые промышленные процессы, например обработка картофеля: 0,77 кг на 1 т обработанного картофеля
Фосфатная порода из 23 штатов [53]
Дренаж культивируемых сельскохозяйственных земель: 37,5—45 кг на 1 км^2 дренированной площади в год [24, 73, 86]
Ирригация бассейна реки Якима: 102,5—442,5 кг/км^2 в год [81]
Высвобождение фосфора из бентосных осадков
Второстепенные источники
Домашняя утка: 0,408 кг/год [72]
Опилки: 0,408 кг/т [22]
Дождевая вода[2]
Дикая утка: 0,211 кг/год [62]
Листья деревьев: 204—374 кг на 1 км^2 леса в год [17]
Мертвые организмы; экскременты животных

[1] Различные исследователи отметили ежегодный привнос фосфора на одного человека за счет бытовых сточных вод в размере: 0,908—1,816 кг [15], 0,908 и 1,352 кг [56], 0,857 кг [61] и 1,490 кг [75].

[2] Зависит от количества загрязняющих веществ в атмосфере, захваченных дождем.

Сброс бытовых сточных вод значительно повышает концентрацию фосфора. Органический фосфор сточных вод, а также простые и сложные фосфаты синтетических моющих средств являются главной причиной высокой концентрации фосфора. Разложение органического вещества, а также растворение фосфатов приводят к появлению концентраций фосфора, которые превышают потребности для роста растений. Легкодоступный растворимый фосфор часто представляет собой источник питания вредных биологических организмов.

СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Сброс отработанных вод приводит к увеличению содержания азота во всех формах, вызывая резкое изменение в балансе питательных веществ потока. В необработанной бытовой сточной воде, спускаемой

в водный поток, органический азот (белки) и аммоний являются главными источниками азота. В воде нитрифицирующие организмы разлагают органические вещества и окисляют аммоний до нитрита и нитрата. Поскольку нитритный ион представляет собой переходную форму, он обычно присутствует в очень низких концентрациях.

В процессе обработки сточные воды подвергаются частичному окислению, поэтому в хорошо обработанной сточной воде содержания нитрита и нитрата повышенные, тогда как содержания органического азота и аммония пониженные.

Фосфор, поступающий в озеро или какой-нибудь другой водоем, представляет собой существенный компонент загрязнения вод. В этих водах он усваивается различными популяциями бактерий, водорослей, сосудистых растений, рыб, а также попадает в донные осадки. После того как питательные вещества оказались связанными внутри экосистемы водоема, их удаление представляет собой трудное и дорогостоящее дело. Для того чтобы оценить объем очистных работ, следует сравнить количество удаляемых веществ с количеством привносимых. В озере или пруде фосфор удаляется естественным путем только вследствие истока воды, с помощью насекомых, которые рождаются и покидают пределы бассейна во время лова рыбы, а также в результате связывания фосфора с консолидированными донными осадками. Даже если были бы возможны соответствующие методы сбора урожая, то ожидаемый урожай водорослей на корню на каждый гектар превышал бы 5 т и содержал бы всего лишь 1137 г фосфора. Подобным же образом количество подводных растений может составлять приблизительно около 17,5 т на 1 га (во влажном состоянии) и содержать 2960 г фосфора. Вероятно, только половину подводных растений можно рассматривать как урожай, который может быть снят. Популяция рыбы, доступная для улова размером 154 кг с 1 га воды, содержала бы всего лишь 311 г фосфора.

Сойер [74] рассмотрел факторы, которые влияют на нежелательное развитие водорослей в озерах. Имеет значение площадь поверхности озера, поскольку накопление водорослей вдоль береговой линии крупного озера в условиях данной системы ветров может быть гораздо более интенсивным, чем в небольшом озере при одинаковом количестве поступающих удобрений на каждый гектар площади. Форма озера определяет в некоторой степени количество удобрений, которое озеро может ассимилировать, не давая вспышки развития водорослей, так как господствующие ветры, дующие вдоль длинной оси озера, концентрируют водоросли, рассеянные в больших объемах воды, на относительно небольших участках. Наиболее неблагоприятные условия характерны для периодов, когда дуют мягкие бризы, которые

концентрируют плавучие водоросли и гонят их по направлению к берегу. Мелководные озера также реагируют по-иному, чем глубокие стратифицированные озера, в которых глубинные воды "запечатаны" термоклином. В нестратифицированных водах все питательные вещества, растворенные в воде, потенциально доступны для развития водорослей. В стратифицированных водах доступны лишь питательные вещества эпилимниона, за исключением тех кратких периодов, когда в озере происходит полная циркуляция.

Чу [18] установил, что в исследованных культурах оптимальный рост всех организмов можно получить при концентрациях нитрата азота 0,9 – 3,5 мг/л и при концентрации фосфора 0,09 – 1,8 мг/л, тогда как ограничивающее влияние на развитие всех организмов оказывает вода с концентрацией азота в ней 0,1 мг/л и ниже и концентрацией фосфора 0,009 мг/л и ниже. Нижний предел оптимального диапазона концентрации фосфора изменяется приблизительно от 0,018 до 0,09 мг/л, а верхний предел – от 8,9 до 17,8 мг/л, если источник азота представлен нитратом. Однако концентрация эта равна 17,8 мг/л для всех видов исследованного планктона в том случае, если источником азота является аммоний. Поэтому низкие концентрации фосфора, так же как и низкие концентрации азота, могут оказывать селективное ограничивающее влияние на популяцию фитопланктона. Концентрация азота в значительной степени определяет количество образующегося хлорофилла. Концентрация азота сверх оптимальных значений препятствует формированию хлорофилла в зеленых водорослях.

ОСАДКИ

Исследуя проточные воды, Кьюп [43] обнаружил, что фосфор после его удаления из проточной воды временно накапливается в донных осадках или транспортируется вместе с русловым материалом потоков. Длительное захоронение фосфора в осадках происходит в том случае, если фосфор попадает в дельты или отлагается в поймах. Кьюп обобщил имеющиеся в литературе данные о количестве фосфора, сбрасываемого различными потоками (табл. 2).

Осадки могут служить лишь основанием, на котором лежат слои воды, но могут также иметь существенное влияние на качество воды, находящейся в контакте с ними. В озере, которое еще серьезно не загрязнено в результате человеческой деятельности, озерное ложе подобно окружающим почвам. По мере того как человек "цивилизует" какой-либо район, культивируя земли, распахивая удобренные поля,

Таблица 2

Количество фосфора, сбрасываемого некоторыми реками Северной Америки [43]

Основное использование земель	Река	Количество анализов	Время опробования	Площадь дренирования, км^2	Количество фосфора, кг/км^2 в год	Плотность населения на 1 км^2, человек	Литература
Лесное	Уэст-Бранч-Стерджен, Мичиган	27+	Июль	36,2	6,47	Редкое	[8]
	Пиджен, Миннесота	4	Август — сентябрь	1 554	4,9	— " —	[67, 68, 5]
	Поплар, Миннесота	4	— " —	295	3,6	— " —	[67, 68, 5]
	Бэптизм, Миннесота	4	— " —	363	7,35	— " —	[67, 68, 5]
	Сан-Луис, Миннесота	4	— " —	883	10,7	— " —	[67, 68, 5]
	Буа-Брюль, Висконсин	4	— " —	293	16,98	— " —	[67, 68, 5]
	Бэд, Висконсин	4	— " —	1 582	13,65	— " —	[67, 68, 5]
	Монреаль, Висконсин	4	— " —	728	17,12	— " —	[67, 68, 5]
	Блэк, Мичиган	4	— " —	523	11,38	— " —	[67, 68, 5]
	Преске-Айл, Мичиган	4	— " —	673	6,82	— " —	[67, 68, 5]
	Онтонагон, Мичиган	4	— " —	3 341	7,7	— " —	[67, 68, 5]
	Якима, Вашингтон	?	Круглогодично	471	82, 6	— " —	[81]
	Тьетон, Вашингтон	?	7 месяцев	614	86,1	— " —	[81]
	Седар, Вашингтон	?	Круглогодично	324	35,62	— " —	[81]
	Муллиган, Мэн	12	4 сезона	54,4	0,7	— " —	[6]
	Стетсон, Мэн	19	4 сезона	75,1	3,5	— " —	[6]
	Ист-Бранч-Себастикук, Мэн	56	4 сезона	145	22,4[а]	> 20[б]	[6]
	Элерш, остров принца Эдуарда	44	Апрель — декабрь	25,9	19,75	Редкое	[79]

	Пиджен, Северная Каролина	18	Июль	345	16,9	Слабая	Данная статья
	Джонатанс, Северная Каролина	5	Июль	168	35,2	— " —	То же
	Канкаки, Индиана и Иллинойс	6	Июнь-сентябрь	13 675	24,8	10	[34,4]
	Вермильон, Иллинойс	8	Июнь — сентябрь	3 186	31,3	14	[34, 4]
	Фокс, Иллинойс, Висконсин	7	— " —	6 656	85,4	57	[34, 4]
Сельскохозяйственное — городское	Каскаския, иллинойс	100	Апрель — декабрь	13 520	39,4	>68[б]	[24]
	Ручьи около Мадисона, Висконсин	?	?	?	41,1—45,9	?	[73]
	Дю-Паж, Иллинойс	5	Июнь — сентябрь	842	3,15	148	[34, 4]
	Де-Плэнес, Иллинойс, Висконсин (выше слияний с рекой Чикаго)	5	— " —	1 645	99,7	496	[34, 4]
	Общий бассейн (включая реку Чикаго)	19	— " —	5 646	704	1 000	[34, 4]
	Чикаго, Иллинойс	16	— " —	2 098	1142	2 207	[34, 4]

[а] Одна сезонная отрасль (9 месяцев) промышленности дает приблизительно 75%.

[б] Известно только население, пользующееся канализацией.

сбрасывая сточные воды и промышленные отходы в водные потоки, осадки озерного ложа приобретают новые качества вследствие поступления материала, который становится частью этих осадков. Концентрации некоторых веществ в этих осадках становятся более высокими, химия почв – более сложной и биологические популяции – более многочисленными и специализированными.

Осаждающийся материал может транспортировать питательные вещества в осадки в результате действия процесса ионного обмена или механизма сорбции. При быстром осаждении грубого и плотного материала большие количества питательных веществ могут поступать в осадки и захороняться в них. Томас [84] отметил уменьшение концентрации фосфора (в виде Р) от 2000 до 150 мкг/л, по мере того как корпускулярное вещество осаждалось из воды, протекавшей по 40-километровому руслу, в которое ежегодно поступало 6 629 000 т осадков. Размер частиц взвешенного осадка был очень мал, и осадок состоял на 54% из глины, на 40% из ила и на 6% из песка. Кроме того, растворенное питательное вещество имеет тенденцию отлагаться в организме в виде твердого вещества, как только оно попадает туда. Участие в метаболических циклах может задержать осаждение некоторых биогенных элементов, таких, как азот, углерод или фосфор. Для других элементов, таких, как кремний, в случае, если он "зафиксирован" в диатомовой створке, отложение почти неизбежно.

Вклад питательных веществ и фосфора в водный биодинамический цикл – особенно тех, которые содержатся в консолидированных осадках озерного ложа, – представляет собой переменную величину, зависящую в значительной степени от физико-химических аспектов окружающей среды. Имеются признаки того, что в ненарушенной системе ил – вода количество фосфора, высвобождаемого в лежащие выше слои воды, очень невелико [30, 87].

Установлено, что питательные вещества, входящие в состав осадков, играют более важную роль для роста саговых растений пруда, чем питательные вещества, содержащиеся в воде [64]. Растения с хорошо развитой корневой системой способствуют рециркуляции питательных веществ, которые были захоронены ниже поверхности раздела между водой и дном и которые в противном случае не достигли бы лежащих выше слоев воды.

БЕНТОСНЫЕ ОРГАНИЗМЫ

Бентосные организмы могут перемещать питательные вещества в том случае, если такому перемещению не препятствует лежащий выше материал. На основании исследований осадков озера Коннектикут

Хатчинсон и Уоллак [36] установили, что метаболическая активность бентосных организмов может способствовать диффузии фосфора из ила в воду. Исследования Хупера и Эллиота [33] на двух видах Protozoa показали, что в аэробных условиях эти организмы способны разлагать органический фосфат и превращать его в неорганические формы.

Помимо метаболической деятельности, бентосные организмы могут рыть ходы в иле и переводить во взвешенное состояние и переотлагать те питательные вещества на поверхности ила, которые в противном случае были бы недоступны для системы. Водные олигохеты могут перерабатывать значительные количества материала осадков, залегающего на глубине 2 – 3 см ниже поверхности раздела, а личинки некоторых двухкрылых могут извлекать детрит с глубины 5 – 100 мм [65]. Такие водные организмы, как рыбы, также могут перемещать донные илы. В рыбных прудах Израиля фиксация фосфора была выше в том случае, когда карпы перемешивали ил с водой [31]. Другие кормящиеся на дне рыбы, такие, как сом и подкаменщик, вероятно, также способствуют перемещению донных илов и высвобождению питательных веществ, так как они приводят в движение частицы донного ила во время питания.

ПОСЛЕДСТВИЯ ЭВТРОФИКАЦИИ

Джонассон [38] пришел к выводу, что донная фауна приспосабливается к экологической системе, которая включает такие факторы, как величина первичной продукции водорослей, характер вертикального распределения и количество макрофитов, растворенного кислорода и питательных веществ. Увеличение привноса питательных веществ в эпилимнион вызывает возрастание урожайности на корню и повышение продукции фитопланктона; прозрачность воды уменьшается; освещенность ниже поверхности падает; макрофиты исчезают из глубинных вод и в итоге и из всего озера вследствие недостаточной освещенности; периоды дефицита растворенного кислорода становятся более продолжительными; величина pH в гиполимнионе понижается; щелочность среды повышается. Все эти факторы среды имеют неблагоприятное влияние на развитие бентоса. Они могут привести к ограничению количества бентосных организмов до немногих личинок двукрылых и червей.

Ларкин и Норткот [45] отмечают, что эвтрофикация озер влияет на условия обитания рыб разными путями. Прежде всего эвтрофикация приводит к увеличению продукции, затем к последующему уменьшению содержания кислорода в гиполимнионе и других слоях воды и

к изменению многих других особенностей биологической среды, которые определяют жизнь и распространенность различных видов рыб. Вызванное эвтрофикацией обилие организмов, потребляемых в пищу, может значительно ускорить рост рыб. Однако эвтрофные условия могут привести к тому, что некоторые виды, например сиг, вынуждены жить в неблагоприятных температурных условиях и при недостатке растворенного кислорода. Они могут перестать развиваться даже в присутствии избыточного количества питания [32].

Рыбы – подвижные животные, и если они получают возможность, то могут реагировать на неблагоприятные изменения окружающей среды, покидая эвтрофицированные участки озера, куда они могут вернуться, если условия существования улучшатся. В других случаях они могут быть лишены такой возможности. Маккентун и др. [52] сообщили о случае массовой гибели рыбы, произошедшей вследствие разложения водорослей, которые были спущены в реку Яхара через контрольные шлюзы озера Кегонса в штате Висконсин. Озеро стало эвтрофным главным образом из-за притока обогащенных сточных вод. Это и особенно климатические явления привели к бурному росту водорослей, которые образовали на поверхности озера мощный покров площадью в несколько гектар. Когда эта разлагающаяся масса была сброшена в реку, то она поглотила растворенный кислород, и вода приобрела токсические свойства.

Ларкин и Норткот [45] пишут: "Более 40 лет назад Пирс изучал несколько озер в штате Висконсин. В своем обзоре по экологии озерных рыб он отметил главные различия в численности и видовом составе рыб в различных типах озер [63]. Повышенная эвтрофность озера связывается с более высокой продукцией. В крупнейших олиготрофных озерах доминируют лососевые и сиговые рыбы, тогда как в мелких олиготрофных озерах в большом количестве водятся Centrachidae, а также сиговые рыбы. В таких эвтрофных озерах, как Мендота, во времена Пирса водились большие количества таких рыб, как окунь, большеротый окунь, белый окунь, скальный окунь, карп и рыба-буйвол. В мелководном озере Уингра (максимальная глубина 4,3 м) водилось множество таких рыб, как карп, краппи, луна-рыба, морская собака и окунь. По словам Пирса: "Каждое озеро представляет собой тип, в котором один или несколько видов рыб могут иметь наиболее благоприятные условия существования и становятся доминирующими". Поэтому не удивительно, что с изменениями, вызванными эвтрофикацией, должны происходить изменения в популяциях рыб".

Эвтрофикация может вызвать как повышение, так и понижение интенсивности роста рыб в различных частях реки. Изменения среды,

вызванные эвтрофным обогащением, влияют на всю протяженность реки, населенную различными сообществами рыб. Крупные рыбы, обычно обитающие на плесах в низовьях реки, имеют тенденцию мигрировать в эвтрофно обогащенные зоны, а количество более мелких рыб часто сокращается или они пропадают совсем.

ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВА ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для того чтобы правильно оценить проблему баланса питательных веществ, следует учесть все источники, из которых питательные вещества могут попадать в воду. Эти источники могут включать: сточные воды; просачивающиеся сточные воды; промышленные отходы; дренируемые земли; удобрения, применяемые на полях; осаждающийся материал; городской водосток; почвы; донные осадки и разлагающийся планктон. Водоплавающие перелетные птицы, опадающие с деревьев листья и грунтовые воды могут существенно влиять на баланс питательных веществ. Измерение скорости течений имеет чрезвычайно большое значение при оценке относительных количеств питательных веществ, поступающих из этих источников в разные времена года при различных характеристиках течения. В озере или потоке, куда поступают те или иные стоки, важно также учитывать количества питательных веществ, содержащихся в урожаях водорослей, водных сосудистых растениях, в рыбах и других водных организмах. Знание тех количеств питательных веществ, которые ежегодно удаляются из системы в результате вылова рыбы или вследствие вылета развивающихся в воде насекомых, позволяет лучше понять особенности баланса питательных веществ.

Весьма существенны и такие аспекты баланса питательных веществ, как взаимодействие специфических химических соединений в воде, дозволенные нормы применения удобрений в почвах и в воде, минимальные величины питательных веществ, вызывающих цветение водорослей, потребность в витаминах и т.д., а также внутриклеточные концентрации азота и фосфора. Обычно необходимо определить ту часть привноса питательных веществ, которая обусловлена деятельностью человека и которая может быть скорректирована, а также ту часть, которая обусловлена природными процессами и поэтому не может быть скорректирована. На основе баланса питательных веществ определяют ежегодный их привнос в систему и вынос из нее, а также вычисляют ту часть питательных веществ, которая остается в воде и участвует в круговоротах биомассы или связывается в твердых донных осадках. Углерод, азот, фосфор и их соотношения представляют

Таблица 3

Углерод, азот и фосфор в компонентах пресных вод [50]

Компоненты	Урожай на корню, кг/км^2		Содержание, %			Отношение		Литература
	мокрый	сухой	C[1]	N[1]	P[1]	C/N	N/P	
Фитопланктон	113 400 —	11 340 —						[11]
	408 000	40 800		6,8	0,69		10	[26]
			39	6,1	0,64	6,5	10	[54]
				9,0	0,52		17	[11]
Прикрепленные водоросли	226 800	22 680						[59]
				2,8	0,14		20	[11]
Трубчатые растения	1 560 000	204 000						[69, 70]
				1,8	0,18		10	[28]
Myriophyllum				3,2	0,52		6	[11]
Vallisneria				1,8	0,23		8	[77, 78]
Potamogeton				1,3	0,13		10	[77, 78]
Castalia				2,8	0,27		10	[77, 78]
Najas				1,9	0,30		6	[77, 78]
Myriophyllum				3,0	0,5		6	[2]
Донные организмы								
Midges	22 680 —	2 268 —						[21, 58]
	45 360	4 536						
Chironomus				7,4	0,9		8	[14]
Hyalella				7,4	1,2		6	[11]
Hirudinea				11,1	0,8		14	[11]
Sialis				8,1	0,6		14	[11]

Рыбы	16 960 – 67 850

Бытовые отходы[3]

Осадки:

- Озеро Тахо
- Озеро Висконсина
- Мадисон, озера Висконсина
- Озеро Грин
- Озеро Себастикук
- Озеро Кламат
- Порт-Бостон
- Органические речные осадки
- Бумажная масса и отходы в реках
- Необработанные бытовые отходы

					[80]
	$2,5^2$	$0,2^2$		10	[9]
	2,8	0,18 – 0,49			[13]
		0,19			[46]
		0,20			[55]
		0,29			[82]
	2,6 – 3,3	0,18 – 0,24			[37]
		$5,1 - 10,6^4$			[24]
	45^4	8^4		6	[55]
	$20 - 40^4$	$5,3 - 10,6^4$		4	[15]
	$61,3^4$	$10,7^4$		6	[60]
	$18 - 28^4$	$3,5 - 9^4$			[7]
0,6 – 19,8	0,6 – 1,6		4 – 25		[55]
4,4 – 40,5	0,6 – 3,6	0,12 – 0,6	8 – 14	5 – 6	[12, 41]
	0,7 – 0,9	0,1 – 0,12		6 – 9	[76]
	0,6	0,17		4	[82]
10 – 34	0,3 – 1,8	0,06 – 0,16	8 – 44	5 – 16	[54]
8,6	1,2		7		Томас, неопубликовано[6]
2,3 – 5	0,06 – 0,41				Стюарт, 1968[5]
0,03	0,0027		12		[25]
5,3	0,23		22		[25]
3,54	0,3		12		[25]

Продолжение табл. 3

Компоненты	Урожай на корню, кг/км^2		Содержание, %			Отношение		Литература
	мокрый	сухой	C[1]	N[1]	P[1]	C/N	N/P	
Необработанные химикаты, фертилизаторы и бытовые отходы			3,15	0,12		26		[25]
Отходы, не имеющие стока			0,55	0,05		11		[25]
Песок, ил, глина, суглинок			0,4—2,1	0,02—0,1		20		Бэппинжер и Макки, неопубликовано[6]
Устойчивая тина, торф, органические остатки			2,0—5,0	0,1—0,2		20—25		то же
Отходы целлюлозных комбинатов			6—15	0,1—0,3		50—60		—"—
Упаковочный материал			2,8—4,3	0,3—0,5		8—10		—"—
Свежая тина, разлагающиеся водоросли, твердые вещества сточных вод			5—40	0,7—5,0		7—8		—"—
Кора деревьев			50,6	0,5	0,02	100	25	Томас, неопубликовано[6]
Тина сточных вод в реках			5,8	0,28	0,18	21	2	Томас, неопубликовано[6]
Водоросли, опилки, сточные воды			14,6	0,93	0,11	16	9	то же
Листва			28,3	1,63	0,11	17	15	Уорнер и др., 1969[7]

Песок	0,2	0,02	0,005	10	4	то же
Суглинок	2,7	0,19	0,02	14	10	— " —
Перегной	7,3	0,52	0,04	14	13	— " —
Шерстяные отходы	37—43	3,4—4,7	0,08—0,09	9—11	38—58	8

[1] В виде валового элемента в процентах от сухого веса в случае, если он не определен иначе.

[2] Рассчитаны в виде процентов от мокрого веса.

[3] Среднее количество сточных вод на 1 человека в день можно считать 454 л [в табл. 3 ссылка на примечание 3 отсутствует. — *Прим. перев.*].

[4] В единицах мг/л.

[5] Biological Aspects of Water Quality, Charles River and Boston Harbor, Massachusetts, by R.K. Stewart, Technical Advisory and Investigations Branch, Cincinnati, Ohio, 1968.

[6] Technical Advisory and Investigations Branch, Cincinnati, Ohio.

[7] Анализы почв из работы Black Water Impoundment Investigations, by R.W. Warner, R.K. Ballentine, and L.E. Keup, Technical Advisory and Investigations Branch, U.S. Department of the Interior, Cincinnati, Ohio, 1969.

[8] Fertilization and Algae in Lake Sebasticook, Maine, Department of Health, Education, and Welfare, Technical Advisory and Investigations Activities, Cincinnati, Ohio, 1966.

собой важные величины, позволяющие диагностировать материал, вычислять количество основных питательных веществ, содержащихся в какой-либо части биомассы или в каком-либо слое осадка, и судить по ним об относительном привносе питательных веществ в водную массу, когда компоненты экосистемы подвержены разложению или природным химическим изменениям (табл. 3).

ПОЛЕВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведение полевых исследований для определения влияния эвтрофикации на естественные водные ресурсы связано с выполнением ряда важных последовательных операций. К ним относятся: формулирование цели для того, чтобы определить проблему и установить размах исследований; детальное планирование последовательности операций, которые приведут к успеху исследований, а также многочисленных частных вопросов, необходимых для обеспечения успеха в каждой фазе исследования; отбор проб с соответствующим выбором мест опробования; оценка необходимого количества проб, а также выбор подходящего времени и определение типа, периодичности и степени опробования; анализ проб и интерпретации данных; изложение результатов с выводами, рекомендациями и прогнозами.

Сойер и др. [76] провели первое полевое исследование в США, направленное на изучение сложной проблемы определения баланса питательных веществ озера. Основные положения этих исследований были опубликованы позже [73]. Это двухлетнее исследование показало, что озеро Уобеса в Мадисоне, Висконсин, получило по крайней мере 75% неорганического азота и 88% неорганического фосфора из просачивающихся сточных вод. В некотором отношении это исследование стало историческим, так как в результате появился известный в настоящее время и часто цитируемый вывод, что концентрация неорганического азота 0,30 мг/г и концентрация растворимого фосфора 0,01 мг/л в начале периода активного роста могут вызывать вредное развитие водорослей. Этот вывод основан на результатах корреляций по ежемесячному опробованию питательных веществ и водорослей из 16 озер юго-восточного Висконсина. Хотя эти наблюдения ограничивались одним географическим районом, они были затем подтверждены последующими полевыми и лабораторными исследованиями вод, в которых общая щелочность превышала 40 мг/л.

МЕРЫ ЗАЩИТЫ

Для предотвращения вредного интенсивного развития организмов в большинстве вод общее содержание фосфора не должно превышать 100 мкг/л в любой точке текущего потока и 50 мкг/л в том месте, где вода втекает в озеро, водохранилище или в какой-либо другой водоем со стоячей водой [49]. Те воды, которые в настоящее время содержат более низкие концентрации фосфора, не должны загрязняться, потому что даже низкие концентрации могут быть критическими в водах с очень низкой щелочностью. Соответствующий контроль за содержанием фосфора в настоящее время должен быть направлен на обработку источников питательных веществ, на отвод отработанных вод от озера и на разбавление вод внутри озера там, где это возможно.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФОСФОРА

Величина отношения общего фосфора к растворимому может изменяться от 2 до 17% или даже достигать 90% в зависимости от особенностей воды, сезона, популяции водных растений и, возможно, других факторов (табл. 4). Эти отношения ценны в том случае, если они определяются периодически в пределах одного и того же водоема и если изменения этих величин коррелируются с соответствующими изменениями объемов биомассы водорослей.

Привнос питательных веществ в озеро, определенный в каких-либо единицах измерения, представляет собой величину, дающую возможность сравнивать различные водоемы (табл. 5). Подобным же образом озеро или водохранилище обычно удерживает часть питательных веществ, которую оно получает из различных источников. Количество питательных веществ, которые могут удерживаться в озере или водохранилище, изменяется и может зависеть от: 1) привноса питательных веществ в озеро или водохранилище; 2) объема эвтрофной зоны; 3) интенсивности биологической активности; 4) времени удержания внутри бассейна или времени биологической активности; 5) уровня шлюзования или стока из бассейна.

Долгосрочные меры защиты вод могут быть направлены на сокращение концентрации питательных веществ в опасных районах или на изменение некоторых аспектов топографии, способствующих концентрации или усиленному развитию вредных водорослей или водных растений. Такие меры часто связаны с дорогостоящими физическими модификациями, необходимыми для изменения существующих

Таблица 4

Отношения содержания общего фосфора к содержанию растворимого фосфора в воде

Вода	Отношение общего фосфора к растворимому	Литература
Западная часть озера Эри	3, 5	[16]
Устье реки Детройт	5 — 7	Проект "Детройт PHS"
Линсли-Понд, Коннектикут	10,0	[35]
Озера северной части Висконсина	7,0	[40]
Озера северо-восточной части Висконсина	2 — 10	[39]
Озера Онтарио	17	[71]
Озера юго-восточной части Висконсина	9	Маккентун, неопубликованные данные
Река Рок, Висконсин	2 — 15	То же
Озеро Себастикук, Мэн	2,8 (зима)	[54]
	12,7 (весна)	[54]
	7,0 (лето)	[54]
	4,1 (осень)	[54]

Таблица 5

Привнос и удержание питательных веществ в озере

Озеро	Штат	Азот		Фосфор		Литература
		Привнос, кг/(год·км^2)	Удержание, %	Привнос, кг/(год·км^2)	Удержание, %	
Вашингтон	Вашингтон	31 360	—	1344	—	[1]
Мендота	Висконсин	2 240[1]	—	67[2]	—	[3]
Монона	"	9 072[1]	48 — 70	840[2]	64 — 88	[44]
Уобеса	"	48 720[1]	50 — 64	7033[2]	−26 — 25	[44]
Кегонса	"	18 144[1]	44 — 61	4021[2]	−21 — 12	[44]
Тахо	Калифорния	224	89	45	93	[47]
Кошкононг	Висконсин	10 080	80	4480	30 — 70	Маккентун, неопубликовано
Грин	Вашингтон	—	—	378	55	[82]
Джейст	Индиана	49 280	44	3136	25	Маккентун, неопубликовано
Себастикук	Мэн	—	—	224	48	То же
Росс-Р. Барнет	Миссисиппи	—	—	3584	—	"

[1] Только неорганический азот.

[2] Только растворимый фосфор.

условий, а также с планированием на будущее для обеспечения разумного использования природных водных ресурсов района.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson G.C.*, "Recent Changes in the Trophic Nature of Lake Washington — A Review", Algae and Metropolitan Wastes, U.S. Public Health Service, SEC TR W51—3, 27 — 33, 1961.
2. *Anderson R.R., Brown R.G., Rappleye R.D.*, "Mineral Composition of Eurasian Water Milfoil, Mypiophyllum Spicatum L. ", Chesapeake Sci., **6**, 1, 68 — 72, 1965.
3. Anonymous, Report on Lake Mendota Studies Concerning Conditions Contributing to Occurrence of Aquatic Nuisances 1945 — 1947, Wisconsin Committee on Water Pollution, Madison, 19, 1949.
4. Anonymous, Report on the Illinois River System, Water Quality Conditions, Great Lakes Illinois River Basin Project, Departmetn of Health, Education, and Welfare, Part II, Tables, Chapters 2 and 3, 1963.
5. Anonymous, Compilation of Records of Surface Waters of the United States, October 1950 to September 1960, St. Lawrence River Basin Geological Survey Water Supply Paper 1727, Washington, D.C., Part 4, 379, 1964.
6. Anonymous, Fertilization and Algae in Lake Sebasticook, Maine, Technical Advisory and Investigations Activities, Federal Water Pollution Control Administration, Cincinnati, Ohio, 124, 1966.
7. Anonymous, "Sources of Nitrogen and Phosphorus in Water Supplies", Am. Water Works Assoc. Task Group Report 2610-P, J. Am. Water Works Assoc., **59**, 3, 344 — 366, 1967.
8. *Ball R.C., Hooper F.F.*, "Translocation of Phosphorus in a Trout Stream Ecosystem", in Radioecology, *Schultz V., Klement A.W., Jr.*, Eds., Reinhold, New York, 217 — 228, 1963.
9. *Beard H.R.*, Nutritive Value of Fish and Shellfish, Report U.S. Commissioner of Fisheries for 1925, 1926, 501 — 552.
10. *Benoit R.J., Curry J:J.*, "Algae Blooms in Lake Zoar, Connecticut", Algae and Metropolitan Wastes, U.S. Public Healt Service, SEC TR W61 — 3, 18 — 22, 1961.
11. *Birge E.A., Juday C.*, The Inland Lakes of Wiskonsin, The Plankton, I. Its Quantity and Chemical Composition, Wisconsin Geological and Natural History Bulletin No. 64, Scientific Series B No. 13, 1 — 222, 1922.
12. *Black C.S.*, "Chemical Analyses of Lake Deposits", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **24**, 127 — 133, 1929.
13. *Borgstrom G.*, Ed., Fish as Food, Academic Press, New York, 725, 1961.
14. *Боруцкий Е.В.*, Динамика общей биомассы бентоса профундами Белого озера, Тр. лимнол. станц. в Косино, вып. 22, 196 — 218, 1939.
15. *Bush A.F., Mulford S.F.*, Studies of Waste Water Reclamation and Utilization, California State Water Pollution Control Board, Sacramento, California, Publ. No. 9, 1954.
16. *Chandler D.C., Weeks O.B.* "Limnological Studies of Western Lake Erie, V. Relation of Limnological and Meteorological Conditions to the Production of Phytoplankton in 1942", Ecol. Monogr., **15**, 436 — 456, 1945.

17. *Chandler R.F., Jr.*, "Amount and Mineral Nutrient Content of Freshly Fallen Needle Litter of Some Northeastern Conifers", Soil Sci. Soc. Am. Proc., **8**, 1943.
18. *Chu S P.*, "The Influence of the Mineral Composition of the Medium on the Growth of Planktonic Algae, Part II. The Influence of the Concentration of Inorganic Nitrogen and Phosphate Phosphorus", J. Ecol., **31**, 2, 109 – 148, 1943.
19. *Dean J.M.*, "The Effect of Sewage on a Chain of Lakes in Indiana", Hydrobiol., **24**, 435 – 440, 1964.
20. *Deevey E.S.*, "The Obliteration of the Hypolimnion", Mem. Inst. Ital. Idrobiol., Suppl., **8**, 9 – 38, 1955.
21. *Dineen C.F.*, "An Ecological Study of a Minnesota Pond", Am. Midl. Nat., **50**, 2, 349 – 356, 1953.
22. *Donahue R L.*, Our Soils and Their Management, The Interstate Printers and Publishers, Danville, Illinois, 568, 1961.
23. *Edmondson W.T.*, "Eutrophication in North America", in Entrophication, Causes, Consequences, Correctives, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 124 – 149, 1969.
24. *Engelbrecht R.S., Morgan J.J.*, "Land Drainage as a Source of Phosphorus in Illinois Surface Waters", Algae and Metropolitan Wastes, U.S. Public Health Service, SEC TR W61-3, 74, 1961.
25. *Finger J.H., Wastler T.A.*, "Organic Carbon – Organic Nitrogen Ratios of Sediments in a Polluted Estuary", J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 2, R101 – 109, 1969.
26. *Gerloff G.C., Skoog F.*, "Cell Content of Nitrogen and Phosphorus as a Measure of Their Availability of Growth of Microcystis aeruginosa", Ecol., **35**, 3, 348 – 353, 1954.
27. *Goldman C.R.*, "Mircronutrient Limiting Factors and Their Detection in Natural Phytoplankton Populations", Mem. Ist, Ital. Idrobiol., Suppl., **18**, 121 – 135, 1965.
28. *Harper H.J., Daniel H.R.*, "Chemical Composition of Certain Aquatic Plants", Bot. Gaz., **96**, 186, 1939.
29. *Hasler A.D.*, "Eutrophication of Lakes by Domestic Sewage", Ecol., **28**, No. 4, 383 – 395, 1947.
30. *Hasler A.D.*, "Natural and Artificially (Air-Plowing) Induced Movement of Radioactive Phosphorus from the Muds of Lakes", Int. Conf. on Radioisotopes in Scientific Res., UNESCO/NS/RIC/188, Paris, **4**, 1, 1957.
31. *Hepher B.*, "On the Dynamics of Phosphorus Added to Fish Ponds in Israel", Limnol. Oceanogr., **3**, 1, 84 – 100, 1958.
32. *Hile R.*, "Age and Growth of the Cisco, Leucichthys artedii (Le Sueur), in Lakes of the Northeastern Highlands, Wisconsin," Bull. U.S. Bur. Fish., **48**, 211 – 217, 1936.
33. *Hooper F.F., Elliott A.M.*, "Release of Inorganic Phosphorus from Extracts of Lake Mud by Protozoa", Trans. Am. Microscop. Soc., LXXII, **3**, 276 – 281, 1953.
34. *Hurwitz E., Beaudoin R., Walters W.*, "Phosphates, Their Fate in a Sewage Treatment Plant-Waterway System", Water and Sewage Works, **112**, 85–89, 112, 1965.
35. *Hutchinson G.E.*, A Treatise on Limnology, New York, 1015, 1957.

36. *Hutchinson G.E., Wollack A.*, "Studies on Connecticut Lake Sediments, II. Chemical Analyses of a Core from Linsley Pond, North Brandford", Am. J. Sci., **238**, 7, 493 – 517, 1940.
37. *Ingalls R.L., et al.*, Nutritive Value of Fish from Michigan Waters, Michigan State College Agricultural Experimental Station Bulletin No. 219, 1 – 24, 1950.
38. *Jonasson P.M.*, "Bottom Fauna and Eutrophication", in Eutrophication: Causes, Consequences, Correctives, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 274 – 305, 1969.
39. *Juday C.E. et al.*, "Phosphorus Content of Lake Waters of Northeastern Wisconsin", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **23**, 233 – 248, 1927.
40. *Juday C., Birge E.A.*, "A Second Report on the Phosphorus Content of Wisconsin Lake Waters", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **26**, 353, 1931.
41. *Juday C., Birge E.A., Meloche V.W.*, "Chemical Analysis of the Bottom Deposits of Wisconsin Lakes, II. Second Report", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **33**, 99 – 114, 1941.
42. *Kerr P.C.*, Federal Water Quality Administration, Athens, Georgia, personal communication, 1970.
43. *Keup L.E.*, "Phosphorus in Flowing Waters", in Water Research, **2**, Pergamon Press, New York, 373 – 386, 1968.
44. *Lackey J.B., Sawyer C.N.*, "Plankton Productivity of Certain Southeastern Wisconsin Lakes as Related to Fertilization, I. Surveys", Sewage Works J., **17**, 3, 573 – 585, 1945.
45. *Larkin P.A., Northcote T.G.*, "Fish as Indices of Eutrophications", in Eutrophication: Causes, Consequences, Correctives, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 256 – 273, 1969.
46. *Love R.M., Lovern J.A., Jones N.R.*, The Chemical Composition of Fish Tissues, Department of Scientific and Industrial Research Special Report No. 69, H.M.S. Stationery, Office, London, 62, 1959.
47. *Ludwig H.F., Kazmierczak E., Carter R.C.*, "Waste Disposal and the Future at Lake Tahoe", J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng., **90**, SA3, Paper 3947, 27 – 51, 1964.
48. *Lund J.W.G.*, "The Ecology of Freshwater Phytoplankton", Biol. Rev., **40**, 231 – 293, 1965.
49. *Mackenthun K.M.*, "The Phosphorus Problem", J. Am. Water Works Assoc., **60**, 9, 1047 – 1054, 1968.
50. *Machenthun K.M.*, "Writing a Water Quality Report", J. Water Pollut. Control. Fed., **11**, 1, 82 – 88, 1969.
51. *Mackenthun K.M.*, The Practice of Water Pollution Biology, U.S. Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration, Washington, D.C., 281, 1969.
52. *Mackenthun K.M., Herman E.F., Bartsch A.F.*, "A Heavy Mortality of Fishes Resulting from the Decomposition of Algae in the Yahara River, Wisconsin", Am. Fish. Soc. Trans., **75**, 175 – 180, 1948.
53. *Mackenthun K.M., Ingram W.M.*, Biological Associated Problems in Freshwater Environmets, Their Identification, Investigation and Control, U.S. Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration, 287, 1961.

54. *Mackenthun K.M., Keup L.E., Stewart R.K.*, "Nutrients and Alage in Lake Sebasticook, Maine", J. Water Pollut. Control Fed., **40**, 2, R72 – R81, 1968.
55. *McGauhey P.H., et al.*, Comprehensive Study on Protection of Water Resources of Lake Tahoe Basin through Controlled Waste Disposal, prepared for the Board of Directors, Lake Tahoe Area Council, Al Tahoe, 157, 1963.
56. *Metzler D.F., et al.*, "Emergency Use of Reclaimed Water for Potable Supply at Chanute, Kansas", J. Am. Water Works Assoc., **50**, 8, 1021, 1958.
57. *Miller W.E., Tascj J.C.*, Interim Report, Upper Klamath Lake Studies, Oregon, Federal Water Pollution Control Administration, Pacific Northwest Water Laboratory, Corvallis, Oregon, 37, 1967.
58. *Moyle J.B.*, A Biological Survey of the Upper Mississippi River System (in Minnesota), Minnesota Department of Conservation and Fisheries Inv. Report No. 10, 69, 1940.
59. *Neil J.H.*, Nature of Growth in a Report on Algae, Cladophora, Report of Ontario, Water Resources Commission, 3 – 7, 1958.
60. *Oswald W.J.*, "Metropolitan Wastes and Algal Nutrition", Algae and Metropolitan Wastes, U.S. Public Health Service, SEC TR W61-3,88-95, 1960.
61. *Owen R.*, "Removal of Phosphorus from Sewage Plant Effluent with Lime", J. Water Pollut. Control Fed., **25**, 5, 548, 1953.
62. *Paloumpis A.A., Starrett W.C.*, "An Ecological Study of Benthic Organisms in Three Illinois River Flood Plain Lakes", Am. Midl. Nat., **64**, 2, 406, 1960.
63. *Pearse A.S.*, "Ecology of Lake Fishes", Ecol. Monogr., **4**, 475 – 480, 1934.
64. *Peltier W.H., Welch E.B.*, Factors Affecting Growth of Rooted Aquatic Plants, T.V.A. Report, Division of Health and Safety, 45, 1968.
65. *Pennak R.W.*, Fresh-Water Invertebrates of the United States, Ronald Press, New York, 769, 1953.
66. *Phinney H.K., Peek C.A.*, "Klamath Lake, an Instance of Natural Enrichment", Algae and Metropolitan, Wastes, U.S. Public Health Service, SEC TR W61-3, 22 – 27, 1961.
67. *Putnam H.D., Olson T.A.*, A preliminary Investigation of Nutrients In Western Lake Superior, School of Public Health, University of Minnesota, 32, 1959.
68. *Putnam H.D., Olson T.A.*, Ar. Investigation of Nutrients in Western Lake Superior, School of Public Health, University of Minnesota, 24, 1960.
69. *Rickettt H.W.*, "A Quantitative Study of the Larger Aquatic Plants Of Lake Mendota", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **20**, 501 – 522, 1922.
70. *Rickett H.W.*, "A Quantitative Study of the Larger Aquatic Plants of Green Lake, Wisconsin", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **21**, 381 – 414, 1924.
71. *Rigler F.H.*, "The Phosphorus Fractions and the Turnover Time of Inorganic Phosphorus in Different Types of Lakes", Limnol. Oceanogr., **9**, 4, 511 – 518, 1964.
72. *Sanderson W.W.*, "Studies of the Character and Treatment of Wastes from Duck Farms", Proc. 8th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. Ext. Ser., **83**, 170 – 176, 1953.

73. *Sawyer C.N.*, "Fertilization of Lakes by Agricultural and Urban Drainage", J. New England Water Works Assoc., **61**, 109, 1947.
74. *Sawyer C.N.*, "Factors Involved in Disposal of Sewage Effluents to Lakes", Sewage Ind. Wastes, **26**, 3, 317 – 325, 1954.
75. *Sawyer C.N.*, "Problem of Phosphorus in Water Supplies", J. Am. Water Works Assoc., **57**, 11, 1431, 1965.
76. *Sawyer C.N., Lackey J.B., Lenz R.T.*, An Investigation of the Odor Nuisances Occurring in the Madison Lakes, Particularly Monona, Waubesa and Kegonsa from July 1942 – 44, Report of Governor's Committee, Madison, Wisconsin, two volumes, 1945.
77. *Schuette H.A., Alder H.*, "Notes on the Chemical Composition of Some of the Larger Aquatic Plants of Lake Mendota, II. Vallisneria and Potamogeton", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **23**, 249 – 254, 1928.
78. *Schuette H.A., Alder H.*, "Notes on the Chemical Composition of Some of the Larger Aquatic Plants of Lake Mendota, III. Castalia odorata and Najas flexilis", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **24**, 135 – 139, 1929.
79. *Smith M.R.*, "Phosphorus Enrichment of Drainage Waters from Farm Lands", J. Fish. Res. Board Can., **6**, 887 – 895, 1959.
80. *Swingle H.W.*, Relationships and Dynamics of Balanced and Unbalanced Fish Populations, Agricultural Experimental Station, Alabama Polytechnic Institute, Bulletin No. 274, Auburn, Alabama, 1 – 74, 1950.
81. *Sylvester R.O.*, "Nutrient Content of Drainage Water from Forested, Urban and Agricultural Areas", Algae and Metropolitan, Wastes, U.S. Public Health Services, SEC TR W61-3, 80, 1961.
82. *Sylvester R.O., Anderson G.C.*, "A Lake's Response to its Environment", J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng., **90** (SA1), 1 – 22, 1964.
83. *Thomas E.A.*, "The Process of Eutrophication in Central European Lakes", in Eutrophication, Causes, Consequences, Correctives, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 29 – 49, 1969.
84. *Thomas N.A.*, "Biological Investigations of Tuttle Creek Reservoir, Kansas", 1969.
85. *Trelease W.*, "The Working of the Madison Lakes", Trans. Wis. Acad. Sci., Arts Lett., **7**, 121 – 129, 1889.
86. *Weibel S.R., personal* communication, 1965.
87. *Zicker E.L., Berger K.C., Hasler A.D.*, "Phosphorus Release from Bog Lake Muds", Limnol. Oceanogr., **1**, 4, 296, 1956.

34

ФОСФОР И ЭКОЛОГИЯ

К. Сойер

Консультант, Сан-Сити, Аризона

"БЕЗ ФОСФОРА НЕТ ЖИЗНИ"

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

При обсуждении экологических проблем, связанных с круговоротом фосфора или какого-либо другого элемента, следует помнить, что их запасы конечны и что закон сохранения материи справедлив для всех элементов, кроме радиоактивных. Сами по себе элементы редко рассматриваются в связи с проблемами окружающей среды; исключение составляют вопросы, касающиеся разработки и очистки тех или иных элементов при получении их из руд. Продукты же, которые получают из этих элементов для удовлетворения нужд современной цивилизации, имеют большее значение. Хотя эти продукты обычно хорошо рассеиваются в заселенных, а иногда и в незаселенных районах земного шара, некоторые из них, к несчастью, имеют тенденцию концентрироваться в определенных областях. Классический пример тому – распространение растворимых фосфорных соединений.

ФОСФОР В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ХОЗЯЙСТВА

Землепользование

Собирая урожаи различных сельскохозяйственных культур, мы тем самым постоянно уменьшаем запасы фосфора в почве. В табл. 1 указывается содержание фосфора в различных сельскохозяйственных культурах и пищевых продуктах. Длительная эксплуатация почв без регулярного внесения в них фосфатов приводит к истощению запасов доступного фосфора в почве, в результате чего урожайность лимитируется тем количеством фосфора, который высвобождается в процессе выветривания почв.

Несмотря на то что на Востоке люди уже в течение многих веков использовали помет животных и даже бытовые отходы для того, чтобы поддерживать плодородие почвы, фермеры в Европе даже в начале XIX в. были чрезвычайно легкомысленны в этом отношении, и возделываемые

Таблица 1

Содержание фосфора в различных сельскохозяйственных культурах и пищевых продуктах [15]

Сельскохозяйственные культуры

Культура	Содержание фосфора, %	Культура	Содержание фосфора, %
Яблоки	0,011	Овес	0,318
Спаржа	0,055	Лук	0,039
Ячмень	0,343	Арахис	0,394
Фасоль (зеленая)	0,050	Горох (зеленый)	0,124
Капуста	0,038	Картофель	0,053
Сельдерей	0,101	Сливы (сухие)	0,068
Кукуруза	0,110	Рис (цельный)	0,310
Инжир (свежий)	0,021	Соя	0,633
Виноград	0,018	Грецкий орех	0,309
Чечевица (высушенная)	0,392	Пшеница	0,342

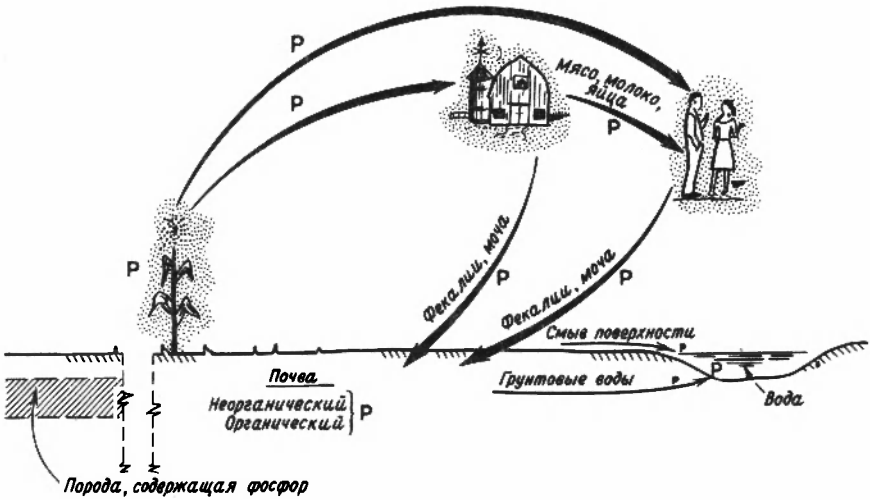
Пищевые продукты

Продукт	Содержание фосфора, %	Продукт	Содержание фосфора, %
Говядина	0,198	Мука (белая)	0,096
Масло	0,004	Молоко	0,088
Сыр	0,547	Мука овсяная	0,351
Цыплята	0,218	Свинина	0,262
Сливки	0,048	Сардины	0,550
Яйца	0,111	Телятина	0,235
Рыба	0,221	Пшеничные отруби	1,430

земли, образно говоря, постепенно "выдыхались". И только в середине XIX в. известный агрохимик Юстас фон Либиг сформулировал основные принципы подкормки растений, настоятельно советуя фермерам сохранять помет животных и затем удобрять им поля.

Система сохранения и повторного использования фосфора, показанная на фиг. 1, хорошо обеспечивала поддержание плодородия почвы и, следовательно, продуктивность фермерских хозяйств в аграрных странах. Каждая ферма представляла собой экосистему, в кото-

рой, для того чтобы она была устойчивой, фосфор и другие элементы должны были возвращаться на поля. Потери фосфора, обусловленные эрозией почвы, в значительной степени восполнялись за счет естественного вымывания пород и почвы; таким образом, каждая ферма превращалась в сбалансированную экосистему, продуктивность которой зависела от характера почвы и старания, с которым фермеры сохраняли и повторно использовали отходы.



Фиг. 1. Круговорот фосфора в сельском хозяйстве

Небольшой город

Промышленная революция заметно изменила образ жизни людей. Многие покидали фермы и сельские местности, чтобы жить в городах, поближе к фабрикам, где находили новую работу. Однако каждому требуется завтрак, обед и ужин. Фермеры теперь получили возможность сбывать свою продукцию и вывозили в городские центры зерно, мясо и продукты переработки молока. Вместе с этими продуктами из почвы изымалось большое количество фосфора и других биогенных элементов.

Потребленная городскими жителями пища переваривается и усваивается; большая часть фосфора и других биогенных элементов, изъятых из почвы, при этом высвобождается в виде конечных продуктов, содержащихся в экскрементах. Количество же основных биогенных элементов, сохраняющихся в теле человека, очень мало (табл. 2).

Таблица 2

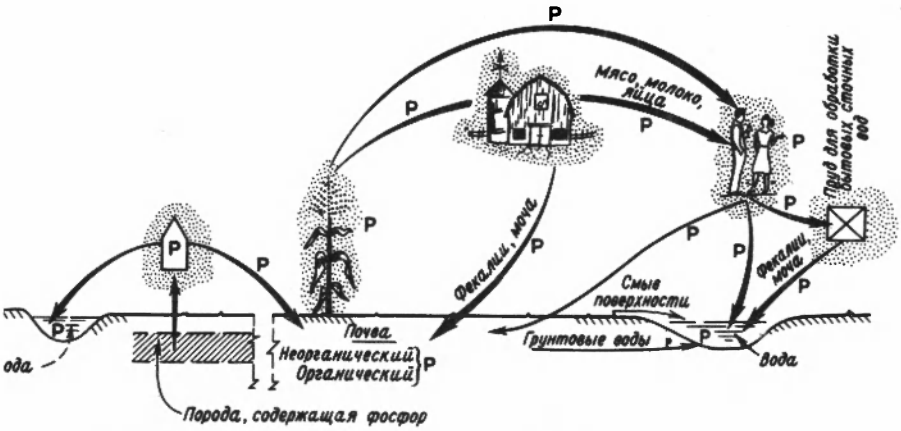
Судьба биогенных элементов, содержащихся в пище человека [9] (средняя продолжительность жизни 65 лет)

Элемент	Содержание в пище, кг[1)]	Количество, удерживаемое в организме к моменту смерти, кг	Экскретируемое количество, %
P	36,2	0,67	98,1
N	381	1,81	99,5
K	79	0,27	99,7

[1)] Расчеты основаны на потреблении 17,5 т сухого твердого вещества.

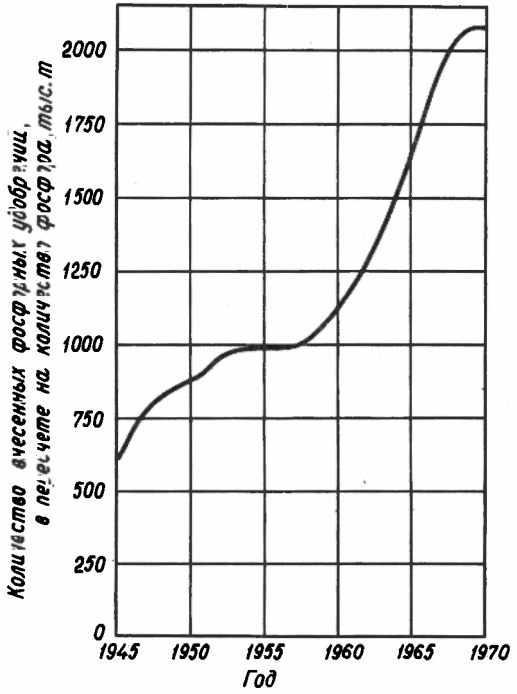
Поскольку большинство наших городов снабжено канализацией, почти весь фосфор, содержащийся в сельскохозяйственных продуктах, в конечном счете оказывается в канализационных трубах (фиг. 2), и вероятность того, что он снова попадёт на поля, крайне мала.

Вывоз сельскохозяйственных продуктов растительного и животного происхождения приведет вскоре к истощению даже самых плодородных почв, а продуктивность этих почв можно поддерживать только путем разработки фосфатных месторождений, производства удобрений и внесения их в почву взамен "собранного" с урожаем фосфора.



Фиг. 2. Круговорот фосфора в хозяйстве небольшого города.

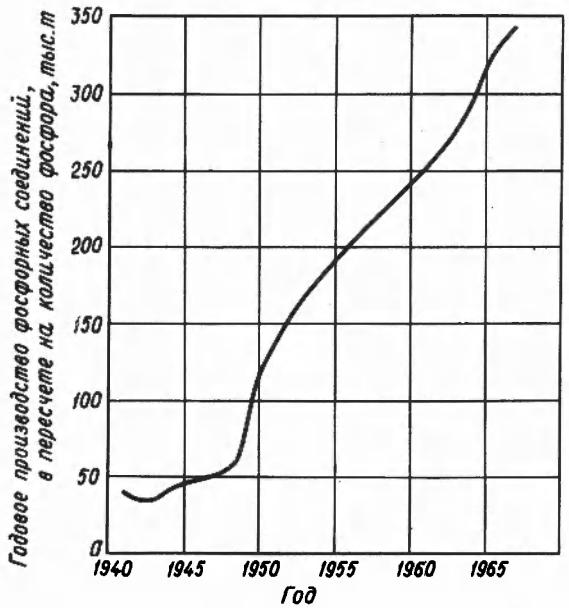
Поскольку население городов растет, увеличивается и вывоз сельскохозяйственных продуктов, а, следовательно, для того, чтобы поддерживать плодородие почвы, необходимо увеличивать и количество фосфора, вносимого в виде удобрений (фиг. 3).



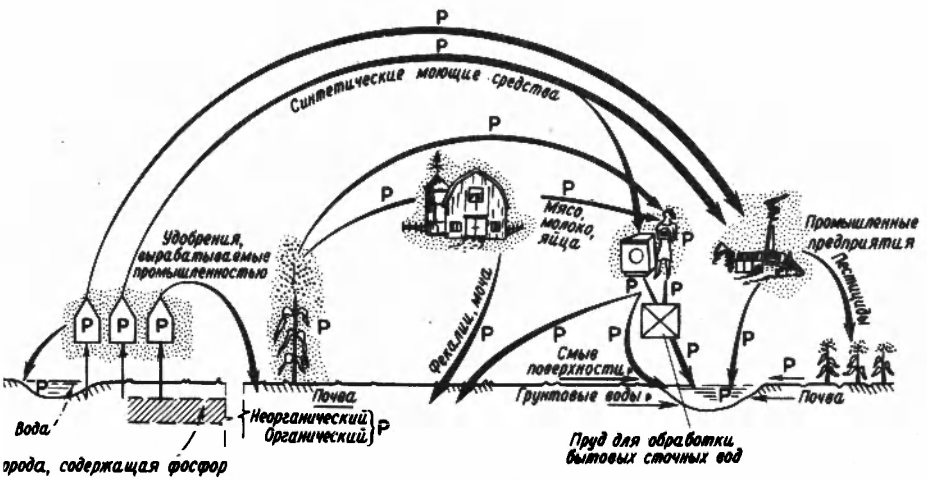
Фиг. 3. Количество фосфора, внесенного в сельскохозяйственные угодья с удобрениями, выпускаемыми промышленностью.
Данные U.S. Dept. of Agriculture Statistical Reporting Service.

Современный город

В связи с ростом городского населения и увеличением вывоза продуктов питания из деревни в город расширяется также производство фосфорных соединений для промышленного использования (фиг. 4). С 1948 г. такое увеличение обусловлено повышенным спросом на сложные фосфаты, который диктовался потребностью в синтетических моющих средствах, находивших широкое применение и в деревне, и в городе, и в промышленности.



Фиг. 4. Производство фосфорных соединений в США.
Данные Current Industrial Reports U.S. Dept. of Commerce.



Фиг. 5. Круговорот фосфора в сложном хозяйстве современного города.

На фиг. 5 показаны основные пути движения фосфора в современной экономике. Видно, что большая часть фосфора используется только один раз, а затем в результате выброса через канализационную систему теряется в различных водоемах. Именно выносу фосфора из наземных экосистем в водные посвящена эта глава. Поскольку фосфор поступает в канализационные системы, там, где не используются очистительные сооружения, человек теряет контроль над его дальнейшей судьбой. Следует отметить, что нарушить равновесие в водных системах чрезвычайно легко – ведь канализационная система принимает громадное количество бытовых и промышленных сточных вод.

ДРУГИЕ ПУТИ УТЕЧКИ ФОСФОРА ИЗ ПОЧВЫ

Сельское хозяйство

Главный путь утечки фосфора из сельскохозяйственных районов – это вывоз сельскохозяйственных продуктов в города, однако его ни в коей мере нельзя считать единственным. Большинство почв обладает адекватной обменной емкостью, позволяющей эффективно удерживать фосфат-ионы, так что в подземные воды попадают очень незначительные количества этого элемента. Но существуют другие виды утечки фосфора, обусловленные ветровой и водной эрозией, которые необходимо учитывать экологам.

Потери посредством ветровой эрозии заметно снизились со времен исторических пылевых бурь 30-х годов нашего столетия, после которых в сельскохозяйственную практику были введены некоторые усовершенствования, в частности использование ленточных посевов, а также правильная противоэрозионная организация территории.

Тем не менее, как показывает анализ образцов снега и дождевой воды, потери фосфора значительны. По некоторым данным [12], в дождевой воде и снеге содержится около 0,006 мг/л фосфора. Поскольку 70% земной поверхности покрыто водой, можно предположить, что 70% фосфора теряется в результате ветровой эрозии и осаждения в водоемах.

Большая неконтролируемая потеря фосфора из возделываемых земель обусловлена также водной эрозией или смывом поверхности почвы. Объясняется это образованием истинной суспензии и передвижением пахотного слоя и подстилки в период сильных дождей. Естественная подстилка сама по себе не играет существенной роли в потере фосфора, поскольку она состоит из отбросов, таких, как солома или стебли кукурузы, имеющих низкую пищевую ценность. Однако

если подстилка содержит навоз, то потеря может быть значительной, и тогда фосфор становится достоянием рек, озер или водохранилищ.

Потери фосфора с возделываемых земель в результате перколяции и смыва поверхности составляют, по некоторым сообщениям, 26 – 36 кг/(км^2 · год) [2, 8, 10]. Миншэлл и др. [6] сообщают, что потери фосфора с основным водостоком составляют 22,4 кг/год. Известно, что эти потери в значительной степени зависят от рельефа местности, однако при усовершенствованном ведении хозяйства, главным образом при контурном земледелии, они эффективно снижаются. Следует отметить, что в общем количестве потерянного фосфора чрезвычайно трудно определить происхождение той или иной фракции, т.е. внесен ли этот фосфор с промышленными удобрениями и навозом или это фосфор, содержащийся в почве.

Лесные массивы

Из районов, покрытых лесом, также происходит постоянная утечка фосфора; корни извлекают фосфор из почвы и передают его всему дереву, вследствие чего огромные количества фосфора концентрируются в листьях. После того как листья опадут и подвергнутся разложению, большая часть фосфора оказывается в лесной подстилке и постепенно вновь поступает в почву: лишь некоторая часть фосфора выносится реками, протекающими в этом районе. Однако во время лесных пожаров, сжигающих деревья, листья и подстилку, содержащийся в них фосфор переводится в растворимые неорганические соединения, которые могут экстрагироваться и выноситься в больших количествах. В обычных условиях река, водосборный бассейн которой покрыт лесом, несет от 3 до 16,5 кг общего фосфора на 1 км^2 в год и лишь небольшая часть его (0,5 – 1,2 кг) представлена растворимой формой.

Городские районы

Оценка утечки фосфора из городских районов сопряжена со многими трудностями: во-первых, потому, что иногда в ливневую канализацию сбрасывается некоторая часть бытовых и промышленных сточных вод, и, во-вторых, потому, что приходится учитывать даже то, где городские жители "выгуливают" своих домашних животных – на заросших травой или асфальтированных площадках. Изучение водосборного бассейна реки Потомак [8] дает наглядное представление о размерах потерь фосфора из различных местностей (табл. 3).

Таблица 3

Потери фосфора в сельскохозяйственных, городских и лесных областях водосборного бассейна реки Потомак

Область	Потери общего фосфора, кг/(км^2 · год)
Сельскохозяйственная	28
Городская	23
Лесная	10

БЫТОВЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Состав и концентрация бытовых сточных вод крайне разнообразны, что зависит главным образом от обычаев и привычек населения, количества потребляемой воды и системы канализации (раздельной или общесплавной, содержащей, помимо сточных, ливневые воды). Однако независимо от погоды люди потребляют ежедневно почти одинаковое количество пищи, и, следовательно, количество фосфора и других биогенных элементов, попадающих в канализационную систему с экскрементами, должно быть довольно постоянным. И тем не менее ежедневное общее содержание фосфора заметно варьирует, что связано с работой прачечных и химчисток, где используются синтетические моющие средства. Вообще же можно сказать, что при сухой погоде тип канализационной системы мало влияет на концентрацию биогенных элементов в бытовых сточных водах.

В дождливую погоду концентрация биогенных элементов в сточных водах, сбрасываемых общесплавной канализационной системой, понижается в результате разбавления ливневыми осадками. Теоретически на очистительных станциях должны перерабатываться все сточные воды города, однако в период сильных затяжных дождей это происходит не всегда, поскольку через аварийные сливные отверстия дождевая вода устремляется по обводным каналам, увлекая за собой необработанные сточные воды. Некоторые старые раздельные системы канализации во многом напоминают общесплавные системы, поскольку они не являются водонепроницаемыми. В сухую погоду вода из канализационных труб просачивается наружу, а в ненастную трубы настолько переполняются, что отходы выносятся в обводные каналы.

Содержание фосфора и азота в типичных городских сточных водах приведено в табл. 4. Наибольший интерес представляет 100%-ное

увеличение количества фосфора за период с 1945 по 1970 г.; это объясняется главным образом использованием синтетических моющих средств и влиянием последних на отношение N/P.

Многочисленные исследования [8], проведенные в последние годы, показывают, что вклад фосфора в городские сточные воды, приходящийся на душу населения, составляет 1,1 – 2,9 кг в год. Как

Таблица 4

Содержание фосфора и азота в городских сточных водах (мг/л)

Количество фосфора или азота, мг/л	1945 г.	1970 г.
Неорганический фосфор	3	8
Органический фосфор	1	1
Неорганический азот	20	20
Органический азот	15	15
Отношение N/P	9	4

правило, более высокие величины преобладают в районах с жесткой водой, где либо используют большие количества синтетических моющих средств, либо производят моющие средства с большим процентным содержанием фосфатов, так как последние пользуются повышенным спросом у домохозяек.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Многие промышленные отбросы содержат фосфор, поскольку он может быть неотъемлемой частью производимых продуктов, например всех пищевых продуктов, и особенно содержащих большое количество белка. Количество фосфора часто заметно увеличивается в результате использования фосфатсодержащих моющих средств при проведении санитарно-профилактических мероприятий. Некоторые промышленные отбросы очень бедны фосфатами, но обогащены фосфором, например в текстильной промышленности при использовании моющих средств для целей промывания.

ОБРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД

Теперь мы видим, что в водную среду фосфор поступает в больших количествах неестественным путем; это поступление связано главным образом с выбросом бытовых и некоторых промышленных

сточных вод, использованием содержащих фосфаты моющих средств, производством пищевых продуктов. Значительная часть таких загрязнений представляет собой органическое вещество, разрушаемое в биологических процессах. Кроме того, фосфор попадает в водную среду при добыче его из руд, производстве фосфатных удобрений и химических препаратов, но это уже частные вопросы, и они рассматривались в предыдущих главах.

Поскольку в бытовых и промышленных сточных водах содержатся органические продукты, перед очисткой эти воды подвергают частичной обработке: от тщательного фильтрования до интенсивного биологического восстановления. Однако, если не применять специальных мер по удалению фосфора, то независимо от способа обработки большая часть его остается в водной фазе (табл. 5).

Таблица 5

Удаление фосфора из сточных вод с помощью различных методов очистки

Метод	Количество удаленного фосфора, %	
	при перегнивании ила	при сжигании
Фильтрование		1
Первичное отстаивание	2—5	5—10
Биологический — капельное фильтрование	5—10	10—20
Биологический — использование активного ила:		
обычные условия	5—10	15—40
интенсивная аэрация	—	2—5
избыточное потребление фосфора	—	40—90
с добавлением Fe^{3+} или Al^{3+}	—	85—95
Осаждение известью[1]	—	85—95

[1] Специальный метод обработки.

ЗНАЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ФОСФОРА

Оценивая значение различных способов утечки фосфора в окружающую среду, полезно помнить, что главные потери с суши (из сельскохозяйственных, лесных и городских районов) носят случайный характер и связаны с выпадением большого количества осадков, когда

существенную роль приобретает фактор разведения. Помимо этого, существует еще бесчисленное множество способов утечки фосфора из обширных географических районов. Вместе с тем фосфор, содержащийся в бытовых и промышленных сточных водах, постоянно поступает в водную среду в высококонцентрированной форме, причем источники этого фосфора легко определить независимо от количества выпавших осадков или потока жидкости. Вполне понятно, что наихудшие условия создаются в засушливый период, когда уровень принимающих сточные воды рек минимален, а вода в этих реках обладает превосходными качествами [6].

ВОДНАЯ СРЕДА

Экологические аспекты

Из всего сказанного выше с очевидностью вытекает, что люди, стремясь сконцентрироваться в городских центрах, становятся невольной, но весьма действенной причиной перемещения значительных количеств фосфора и других биогенных элементов из сельскохозяйственных угодий в водную среду. Кроме того, повышенное использование фосфатов при производстве синтетических моющих средств привело к 2–3-кратному увеличению фосфора в бытовых сточных водах и к 100-кратному – в промышленных; таким образом, бо́льшая часть водоемов, получающих сточные воды, чрезвычайно обогащена фосфором по сравнению с другими биогенными элементами. Такое обогащение не может не оказывать стрессового воздействия на экосистемы, и его результат (положительный или отрицательный) непременно проявляется.

Водные растения

Все, кто наслышан об утечке фосфора и других биогенных элементов, необходимых для растений, в водную среду, не удивились бы, появись в печати сообщение о том, что урожаи "водных" люцерны, клевера, кукурузы, сои, пшеницы и др. возрастают. Чего же еще можно ожидать при все увеличивающемся притоке удобрений? Водные эквиваленты этих сельскохозяйственных культур представлены чрезвычайно разнообразными растительными организмами: от бесчисленных микроскопических одноклеточных водорослей до макроскопических укорененных водных растений. Все эти организмы имеют хлорофилл и могут использовать двуокись углерода и неорганические

удобрения, содержащие N, P, K и многие другие элементы, для создания новой первичной продукции.

Количества основных биогенных элементов, обычно содержащихся в удобрениях и обнаруженных в водных растениях, приведены в табл. 6. Поскольку эти данные были получены при анализе проб, собранных в период цветения, можно предположить, что растения находились в превосходных условиях в смысле содержания биогенных элементов и что результаты не обязательно дают предельные величины. Джерлофф и Скуг [4] показали, что *Microcystis aeruginosa* способен расти при отношении N/P, равном 50 : 1.

Таблица 6

Результаты анализа некоторых типичных водных растений

	Содержание, %			N/P
	C	N	P	
Сине-зеленые водоросли [14]				
Anabaena	49,7	9,43	0,77	12 : 1
Aphanizomenon	47,7	8,57	1,17	7 : 1
Microcystis	46,5	8,08	0,68	12 : 1
Зеленые водоросли [14]				
Cladophora	35,3	2,30	0,56	4 : 1
Pithophora	35,4	2,57	0,30	8 : 1
Spirogira	42,4	3,01	0,20	15 : 1
Прикрепленные водные растения [3]				
Elodea	—	2,10	0,14	15 : 1
Lobelia	—	1,89	0,16	12 : 1
Potomogeton	—	3,19	0,30	11 : 1

Следует отметить, что сине-зеленые водоросли представляют собой исключение в отношении количества обнаруженного в них азота (табл. 6). Из этого можно заключить, что содержание в них белка намного выше, чем в других растениях. По содержанию фосфора различные растения чрезвычайно отличаются друг от друга. В значительной степени варьирует также и отношение N/P.

Рассматривая аспекты экологии, связанные с водными растениями, следует в первую очередь обратить внимание на одноклеточные и колониальные, взвешенные и свободно плавающие формы, поскольку они встречаются всюду в эвфотической зоне. Укорененные и прикрепленные формы находятся в исключительной зависимости от воды в прибрежной зоне и в донных осадках литоральной зоны. Из водорослей, указанных в табл. 6, *Anabaena*, *Aphanizomenon*,

Microcystis и *Spirogira* представляют собой взвешенные формы, которые развиваются повсюду в эвфотической зоне и могут доставлять серьезные неприятности, так как на определенной стадии развития они всплывают на поверхность огромными массами и передвигаются при малейшем дуновении ветра. Отметим, что все эти водоросли потребляют гораздо больше азота, чем фосфора (отношение N/P варьирует от 7 : 1 до 15 : 1). Рост водорослей в воде с отношением N/P = 4 : 1 ограничен количеством азота; в этом случае фосфор в среде будет находиться в избытке.

Динамика экосистем

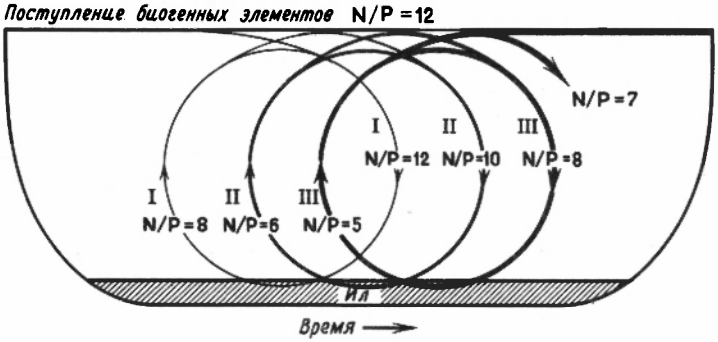
В любом водоеме, существующем достаточно продолжительное время, так что в нем происходит цветение водорослей, они гибнут, осаждаются и разлагаются. В результате этого биогенные элементы вновь поступают в лежащие выше слои воды; большое значение имеет не только концентрация этих биогенных элементов, но также и отношение N/P. Для рек и ручьев эти условия не играют столь важной роли.

Исходя из данных табл. 6, мы вправе ожидать, что, если поступающие воды содержат азот и фосфор в соотношении 15 : 1 или выше, оба биогенных элемента будут полностью потребляться и продуктивность будет прямо пропорциональна их поступлению. Однако подобная оценка ситуации крайне упрощена, поскольку довольно значительная часть водорослей, растущих в воде, не только не потребляет, но, погибая и оседая на дно, высвобождает азот и фосфор в воду. На нескольких примерах [7, 10] было показано, что поступающие из донных отложений питательные вещества довольно богаты фосфором; отношение N/P для них составляет от 3 : 1 до 5 : 1. Высвобождение этих биогенных элементов в таком низком соотношении из организмов, содержащих, как известно, азот и фосфор в более высоких соотношениях, оставалось загадкой, пока не выяснилось, что водоросли способны поглощать избыточные количества фосфора.

В соответствии с концепцией избыточного поглощения водоросли, растущие в условиях избытка фосфора, запасают значительные количества этого элемента сверх своих истинных потребностей. Как полагают, после гибели клеток запасенный фосфор быстро высвобождается, что и обусловливает низкое отношение N/P при возврате в среду этих биогенных элементов. Именно это явление затрудняет точную оценку влияния фосфора на рост водных микроорганизмов.

Фиг. 6 иллюстрирует концепцию автора о том, каким образом в озере происходит циркуляция фосфора, связанная с азотом. Кратко

поясним этот рисунок. В озере, получающем относительно высококачественную воду с отношением N/P, равным 12, размножаются водоросли, характеризующиеся таким же отношением этих элементов. После гибели и разложения водорослей отношение высвободившегося азота и фосфора становится ниже, скажем 8. При смешивании вновь поступающих вод с этими рециркулирующими биогенными элементами водоросли дадут урожай с отношением N/P, равным 10. В свою очередь эти водоросли после разложения высвобождают биогенные



Фиг. 6. Концепция автора, показывающая, как избыточное потребление и высвобождение фосфора влияет на сохранение фосфора в экосистеме и эвтрофикацию.

элементы, отношение которых будет равно 6, и т.д. Именно эта способность сохранять фосфор, а затем высвобождать его для того, чтобы поддерживать биологическую продуктивность, считается важнейшим фактором в процессе естественной эвтрофикации любого водоема.

Эдмондсон [1] в своей работе показал, как в озере Вашингтон эта тенденция к снижению отношения N/P совершенно изменилась в результате выброса туда сточных вод.

Избыток фосфора

Что касается водорослей, то для них все бытовые сточные воды содержат избыток фосфора. Даже до того, как стали использовать большое количество моющих средств, содержащих фосфат, отношение N/P в так называемых естественных сточных водах составляло от 9 : 1 до 10 : 1. Изучение озер штата Висконсин с 1942 по 1944 г. [5] показало, что уровень фосфора в озере, получающем обработанные сточные воды, в любое время превышает возможности избыточного потребления.

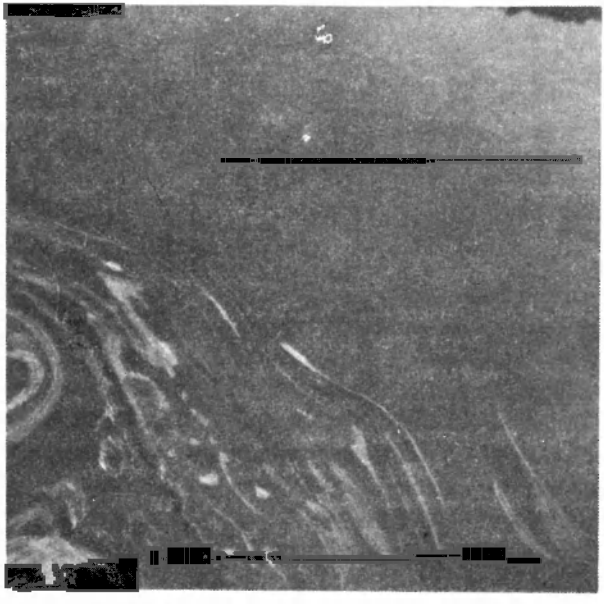
Когда на естественные системы оказывают стрессовые воздействия, в них всегда происходит какое-то урегулирование. Полагают, что в большинстве водных систем стресс, вызванный избытком фосфора, преодолевается двумя путями. Оба эти пути связаны с участием донных отложений либо ила, служащих "могилой" или местом захоронения избытков фосфора.

Химическое осаждение. В озерах с жесткой водой и в некоторых озерах с мягкой водой, характеризующейся специфическими свойствами, избыток фосфора, как известно, осаждается в виде солей кальция. Этой реакции благоприятствуют высокие значения pH, которые создаются автоматически в результате активного роста водорослей, накапливающих двуокись углерода в виде карбонатов и бикарбонатов. В результате осаждения даже при наиболее благоприятных условиях количество неорганического фосфора редко снижается до 0,3 мг/л и менее, но и это количество представляет собой весьма значительный избыток фосфора в воде.

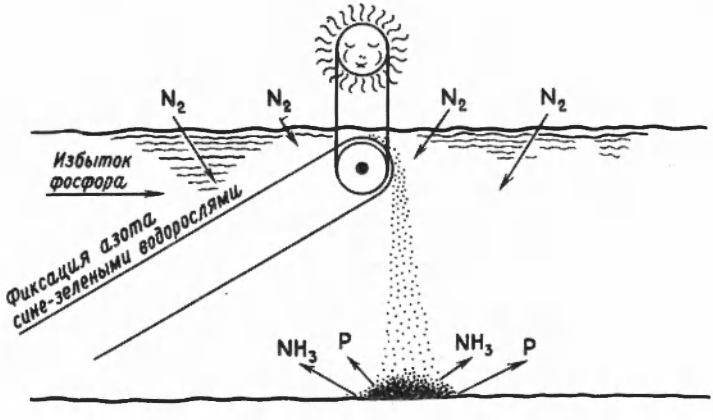
Увеличение биологической продуктивности. Другой путь удаления избытка фосфора из водных экосистем — это увеличение биологической продуктивности, нарушающее целостность экосистемы, что крайне нежелательно. Это явление обусловлено тем, что определенные виды сине-зеленых водорослей (*Anabaena, Gleotrichia, Aphanizomenon* и *Nostoc*) способны быстро размножаться в отсутствие связанного азота, поскольку они могут фиксировать атмосферный азот, растворенный в воде. Часто в конце лета в результате цветения фиксирующих азот организмов можно наблюдать картину, подобную той, которая показана на фиг. 7.

Бурно растущие азотфиксирующие водоросли используют фосфор, содержащийся в воде, и иммобилизуют его лишь на короткое время. После гибели эти организмы высвобождают избыточно поглощенный фосфор, а в результате бактериального разложения в воду попадает еще некоторое количество биологически фиксированного фосфора; остальная часть теряется в донных осадках.

Удаление избытка фосфора в результате цветения азотфиксирующих водорослей — это чрезвычайно опасный и неэффективный метод самопроизвольного разрешения рассматриваемой проблемы. Как показано на фиг. 8, целостность экосистемы при этом нарушается в нескольких местах. Часть фиксированного атмосферного азота высвобождается в воду, и в результате суммарного увеличения количества доступного в экосистеме азота развиваются аномальные цветения обычных водорослей, не способных фиксировать азот. Такой усиленный



Фиг. 7. Цветение сине-зеленых водорослей, наносящее вред экосистеме.



Фиг. 8. Схема, показывающая, каким образом благодаря избытку фосфора увеличивается запас азота в естественных водоемах и тем самым ускоряется эвтрофикация.

рост водорослей вызывает резкие изменения в содержании растворенного кислорода в дневные часы. Водоросли, скапливающиеся вдоль береговой линии, издают неприятный запах и могут выделять токсины,

вызывающие гибель животных, которые приходят на водопой. Повышенное содержание органического материала в гиполимнических водах и связанное с этим повышенное биохимическое потребление кислорода создает анаэробные условия, при которых гибнут глубоководные рыбы, а также происходят большие изменения в общей экологии водоема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edmondson W.T.*, "Phosphorus, Nitrogen and Algae in Lake Washington after Diversion of Sewage", Science, **169**, 690, 1970.
2. *Engelbrecht R.S., Morgan J.J.*, "Studies on the Occurrence and Degradation of Condensed Phosphate in Surface Water", Sewage Ind. Wastes, **31**, 458, 1959.
3. *Gerloff G.C.*, "Evaluating Nutrient Supplies for the Growth of Aquatic Plants in Natural Waters", in Eutrophication – Couses, Consequences, Correctives, Natural Academy of Sciences, Washington, D.C., 1969.
4. *Gerloff G.C., Skoog F.*, "Cell Contents of Nitrogen and Phosphorus as a Measure of Their Availability for Growth of Microcystis Aeruginosa, Ecology, **35**, 348, 1954.
5. Investigation of Odor Nuisance Occurring in Madison Lakes, Two Volumes, Governor's Committee Report, Madison, Wisconsin, 1942 – 1944.
6. *Minshall N., Nichols M.S., Witzel S.A.*, "Plant Nutrients in Base Flow of Streams in Southwestern Wisconsin", Water Resour. Res., **5**, 706, 1969.
7. Occoquan Reservoir Study, Report to Virginia State Water Control Board, Richmond, Virginia, by Metcalf and Eddy, Inc., Boston, Massachusetts, 1970.
8. Relative Contributions of Nutrients to the Potomac River Basin from Various Sources, Technical Report No. 31, Chesapeake Technical Support Laboratory, FWQA, Department of the Interior, January 1970.
9. *Sawyer C.N.*, "ABC's of Cultural Eutrophication and Its Control", Water and Sewage Works, **118**, Two Parts, 278, 322, 1971.
10. *Sawyer C.N.*, "Fertilization of Lakes by Agricultural and Urban Drainage", J. New England Water Works Assoc., **61**, 109, 1947.
11. *Sawyer C.N.*, "Problem of Phosphorus in Water Supplies", J. Am. Water Works Assoc., **57**, 1431, 1965.
12. Shoal Lake Study, The Metropolitan Corporation of Greater Winnipeg, Winnipeg, Manitoba, 1970.
13. *Sylvester R.O.*, "Nutrient Content of Drainage Water from Forested, Urban and Agricultural Ateas", in Algae and Metropolitan Wastes, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, 1961.
14. Water Quality Criteria, FWPCA, Department of the Interior, 1968.
15. *Petersen W.H., Skinner J.T., Strong F.M.*, Elements of Food Biochemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1949.

35

ФОСФОР И ОБРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД

Дж.Б. Несбитт

Факультет гражданского строительства,
Университет штата Пенсильвания, США

Фосфор относится к числу элементов, как необходимых, так и нежелательных при очистке сточных вод. Его присутствие совершенно необходимо для правильного протекания всех биологических процессов, участвующих в обработке отбросов. Вместе с тем, когда он содержится в избытке, возникают проблемы, связанные с загрязнением водоемов этим элементом. Оба эти аспекта дают представление о важной роли фосфора как существенного элемента в метаболизме растений и животных.

При биологическом способе очистки фосфор необходим для того, чтобы микроорганизмы могли окислять и расщеплять органические вещества, завершая таким образом процесс очистки. Если в сточных водах фосфора нет или количество его невелико, что характерно, например, для некоторых промышленных сточных вод, то необходимо добавить этот элемент. Если же фосфор содержится в избытке, как, например, в большинстве городских бытовых сточных вод, то при этом в тех водоемах, в которые сбрасываются сточные воды, возможен интенсивный рост прикрепленных и (или) плавающих водных растений. В свою очередь усиленный рост этих растений может быть причиной: 1) суточных колебаний количества растворенного кислорода в воде, что нарушает развитие рыб, служащих объектом спортивной ловли; 2) засорения ручьев и рек, что делает их непригодными для отдыха и склонными к заболачиванию; 3) изменения вкусовых качеств воды и появления у неё неприятного запаха, что осложняет водоснабжение городов. После гибели и разложения больших масс растений создается дефицит кислорода в воде, и, возможно, это является одной из причин загрязнения окружающего воздуха.

ФОРМЫ И ИСТОЧНИКИ ФОСФОРА

Что касается форм и источников фосфора в сточных водах, то известно, что фосфор встречается : 1) в органической форме, обнаруживаемой в органических веществах и цитоплазме клеток; 2) в виде сложных неорганических фосфатов, подобных тем, которые применяют в сельском хозяйстве, при обработке сточных вод и в процессе производства моющих средств, а также 3) в виде растворимого неорганического ортофосфата PO_4^{3-}, являющегося конечным продуктом расщепления в круговороте фосфора и формой, наиболее доступной для биологического использования [1].

В сточных водах, поступающих на очистительные станции, фосфор содержится во всех трех упомянутых выше формах. В процессе обработки большая часть органических и некоторые сложные неорганические фосфаты удаляются или разрушаются с образованием неорганического ортофосфата. По Финстейну и Хантеру [2], гидролиз сложных фосфатов осуществляют растительные организмы, содержащиеся в блоке биологической обработки. В сточных водах, поступающих в блок биологической обработки (в трех установках с активным илом и трех установках с капельными фильтрами), содержание сложных фосфатов составляет 15 – 75% общего фосфора, тогда как в водах, вытекающих из этого блока, количество сложных фосфатов снижается до 5 – 40%. Во всех указанных установках сложные соединения фосфора подвергались гидролизу до ортофосфатов в результате биологической обработки. Сходные результаты были получены также на четырех очистительных станциях штата Иллинойс [3] и на очистительной станции, обслуживающей Университет и колледж в штате Пенсильвания [4].

Обсуждая вопросы, связанные с присутствием фосфора в сточных водах, следует учитывать, в какой форме – растворимой или нерастворимой – он там содержится. (Ранее мы определили фракцию растворимого фосфора как фракцию, содержащую соединения фосфора, проходящие через мелкопористый фильтр, который задерживает взвешенные твердые частицы.) В сточных водах, подвергнутых только биологической обработке, бо́льшая часть фосфора переходит в растворимую форму, хотя небольшое количество нерастворимого органического фосфора может присутствовать в виде клеточной цитоплазмы. Если же фосфор удаляли из сточных вод путем химического осаждения, то в сбрасываемой воде он будет содержаться в нерастворимой форме (т.е. в виде фосфатов кальция, алюминия и железа). По вопросу о том, переходят ли эти нерастворимые формы в растворимые

в других блоках очистительной системы или в водоемах, куда сбрасываются частично обработанные сточные воды, существуют самые разноречивые мнения. Теоретически нерастворимые органические и неорганические соединения фосфора могут быть растворены. При разрушении клеточной цитоплазмы (в анаэробных условиях) органический фосфор высвобождается в виде растворимых неорганических фосфатов, о чем свидетельствуют многочисленные наблюдения исследователей. В принципе нерастворимые неорганические фосфаты способны переходить в растворимые, и при определенных значениях pH фосфор может высвобождаться. Однако практически эти условия трудно достижимы, и немногочисленные наблюдения показывают, что высвобождения фосфора не происходит. Подобные наблюдения были сделаны в процессе отстаивания жидкого ила в отношении фосфата железа [5], а также в отношении фосфата алюминия [6, 7].

Количество фосфора в городских сточных водах в течение последних лет постоянно увеличивается, но сейчас, по-видимому, оно выровнялось. В 1947 г. Рудольфс [8] сообщил, что по данным 12 американских очистительных станций количество ортофосфата в сточных водах после фильтрования их через капельный фильтр колебалось от 0,27 до 2,37 мг PO_4^{3-} на 1 л, а в среднем эта величина составляла 0,66 мг. В 1966 г. Несбитт [9] показал, как эта величина постоянно увеличивалась и в конце концов достигла стабильного уровня (примерно 24 мг PO_4^{3-} на 1 л); в отдельных случаях концентрации фосфатов могут быть значительно выше или ниже ее.

ПОТРЕБНОСТИ В ФОСФОРЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

При обработке сточных вод фосфор необходим только для биологических этапов, таких, как очистка с помощью активного ила, капельного фильтрования, использования отстойных прудов и анаэробного брожения.

Кроме брожения, все перечисленные процессы протекают в аэробных условиях. Количество фосфора, необходимого для этих этапов, приведено в работах Хелмерса и др. [10, 11], которые изучали потребности в биогенных элементах при обработке промышленных сточных вод с помощью активного ила. По данным этих авторов, для отбросов, не содержащих фосфора, минимальное отношение количества органического материала (измеренного по биохимической потребности в кислороде в течение 5 дней – $БПК_5$) к количеству фосфора, которое необходимо добавить ($БПК_5/P$), должно составлять приблизительно 100:1.

По видимому, сходные отношения справедливы и для капельных фильтров, и для отстойных прудов; правда, в последнем случае потребность в фосфоре может быть значительно ниже, потому что часть фосфора циркулирует, высвобождаясь в результате анаэробного окисления в донных отложениях.

Городские сточные воды характеризуются в среднем величиной $БПК_5$, равной 250 мг/л; следовательно, 24 мг PO_4^{3-}/л (8 мг P/л) значительно превышают минимальное количество фосфора, необходимое для аэробной биологической обработки.

Потребность в фосфоре процессов анаэробной ферментации примерно такая же, как и аэробных процессов. По сообщениям некоторых авторов (см., например, [12]), для анаэробного контактного способа обработки величина отношения $БПК_5$/P в подаваемых сточных водах не должна превышать 100 : 1. Данные, полученные Сандерсом и Бладгудом [13], а также Списом и Мак-Карти [14], показывают, что для успешного завершения процесса брожения ила (процесса анаэробной ферментации, используемой при обработке городских сточных вод) минимальное отношение C/P должно составлять приблизительно 100 : 1.

УДАЛЕНИЕ ФОСФОРА ПРИ ОБРАБОТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Существуют методы, позволяющие легко и эффективно удалять фосфор из сточных вод. Однако, прежде чем обсуждать эти методы, следует сказать несколько слов о способе, позволяющем определять в каждой конкретной ситуации, является ли удаление фосфора решением существующей проблемы загрязнения, и если да, то какое количество фосфора следует удалить. При этом необходимо учитывать следующие положения: 1) будет ли удаление фосфора ограничивать нежелательный рост организмов, и если да, то в какой максимальной концентрации можно оставить фосфор; 2) каковы другие источники фосфора на этой водосборной площади;3) каков уровень фосфора в водоеме, принимающем сточные воды, и, наконец, 4) каков коэффициент разбавления сточных вод, вытекающих из очистительной станции [1].

Пункт 1 связан с решением наиболее трудных вопросов, и, по-видимому, в настоящее время мы не знаем ответов на них. Обзор обширной литературы, посвященной этим вопросам [9], показал, что мы не в состоянии пока сделать какие-либо серьезные выводы из всего написанного. Единственное положительное утверждение заключается в том, что в любом озере, концентрация неорганического фосфора в котором превышает 0,01 мг/л, а неорганического азота –

0,30 мг/л, весной следует ожидать чрезвычайно бурного цветения водорослей и, как следствие, засорения этого водоема [15]. Драйден и Стерн [16] изучили несколько озер, получающих только бытовые сточные воды, в зоне отдыха штата Калифорния; авторы пришли к заключению, что при концентрации фосфата в них ниже 0,5 мг/л нежелательный рост водорослей ограничивается, а при концентрации ниже 0,05 мг/л почти полностью прекращается.

Определить другие источники фосфора (пункт 2) можно, если подробно исследовать всю водосборную площадь, хотя это, по-видимому, не так легко. Сообщения о нескольких таких исследованиях имеются в литературе, и в них показано, что источниками фосфора служат бытовые сточные воды, сток воды с сельскохозяйственных угодий и городские промышленные отбросы. На многих примерах, приведенных в этих сообщениях, видно, что основную роль в повышении концентрации фосфора играют бытовые сточные воды; однако по данным для озера Мендота, Висконсин, [17] из этого источника в него поступает только 36% фосфора. Остальной же фосфор поступает с сельскохозяйственными стоками (43%), городскими промышленными стоками (17%), а также в результате преципитации и из грунтовых вод (4%). Совершенно ясно, что для проектирования устройств по удалению фосфора необходимы подобные исследования.

Качественный и количественный анализ воды в водоеме, принимающем сточные воды, позволит решить задачи, поставленные в пунктах 3 и 4. Когда ответы на все вопросы будут найдены, можно определить допустимое количество фосфора в сбрасываемых водах и тогда уже проектировать соответствующие устройства по его удалению. В качестве примера приведем расчеты Эберхардта [18]: "Предположим, что концентрация фосфата в водоеме не должна превышать 0,03 мг/л (0,01 мг Р/л), содержание фосфата в самом водоеме составляет 0,01 мг/л и при введении сточной воды в водоем достигается десятикратное разбавление ее. Следовательно, концентрация фосфата в сбрасываемых водах должна быть равна 0,2 мг/л (0,065 мг Р/л)". Следует отметить, что в основе этих расчетов лежит воображаемая ситуация, и их нельзя использовать как образец для всех операций по удалению фосфора.

Ниже мы обсудим только те методы удаления фосфора, которыми пользуются на современных очистительных станциях и которые включены в первичную, вторичную и третичную переработки отходов. Такие процессы, как электролиз и обратный осмос, предназначенные для получения питьевой воды, или процессы, применяющиеся лишь в

некоторых географических районах, рассматриваться здесь не будут. К числу методов, рассматриваемых далее, относятся следующие:

1. Механическая обработка.
   а) Отстаивание.
   б) Флотация.
   в) Фильтрование.
2. Химическая обработка.
   а) Осаждение известью.
   б) Осаждение ионами алюминия и железа.
   в) Химико-биологическое осаждение.
   г) Ионный обмен.
3. Биологическая обработка.
   а) Активный ил.
   б) Окислительные пруды.

Удаление фосфора с помощью механических методов

В результате механической обработки (отстаивания, флотации и фильтрования) удаляются только нерастворимые органические и неорганические соединения фосфора. Эффективность удаления в этом случае обусловлена присущей данной системе способностью удалять взвешенные твердые частицы и вместе с ними ту часть общего количества фосфора, которая в них содержится.

Дженкинс и Менар [19], изучая эффективность удаления фосфора в блоке первичного отстаивания, обобщили опыт нескольких городских очистительных станций. Хотя предполагают, что в таких блоках удаляется примерно 65% суспендированных частиц, количество удаленного фосфора варьирует в пределах 5 – 15% (в среднем 10%). Сходные величины получены для процесса флотации, если с помощью этого процесса удалялось такое же количество твердых частиц.

Фильтрование через мелкозернистый материал, такой, например, как песок, антрацит или диатомовая земля, представляет собой наиболее эффективный процесс удаления твердых частиц, при условии что он организован и управляется соответствующим образом. Можно считать, что для практических целей этот процесс обеспечивает 100%-ное удаление нерастворимого фосфора из сточных вод.

Удаленные в отстойниках и фильтрах твердые взвешенные частицы и вместе с ними фосфор подвергаются далее химической и биологической обработке. Типичные результаты комбинации рассматриваемых процессов приведены ниже.

Осаждение известью

Различные схемы осаждения известью для удаления фосфатов [1] приведены в табл. 1 и на фиг. 1. На фиг. 1 схема *1* включает прямое химическое воздействие без какой-либо биологической обработки, схема *2* – типичную третичную обработку, а схема *3* – процесс экстракции фосфата (ПЭФ), предложенный Албертсоном и Шервудом [20]. Хотя ни на одной из схем этого не показано, однако в каждом случае в схему можно включить предварительное фильтрование для удаления примесей, содержащих нерастворимый фосфор. Оптимум pH для схем *1* и *2* равен 11; следовательно, необходимо производить повторное насыщение карбонатом, чтобы предотвратить осаждение кальция в водоеме, куда сбрасывается вода, и в используемом оборудовании. На схеме *3* рециркуляция ила, содержащего фосфат кальция, позволяет проводить извлечение при pH, меньшем на единицу, в результате чего снижается расход химических реагентов. Повторное насыщение карбонатом и дальнейшее удаление фосфора осуществляются в блоке биологической очистки. Мы не располагаем никакими рабочими данными, касающимися этих процессов.

В печати имеются сообщения о результатах лабораторных исследований процесса, моделирующего ПЭФ и включающего схему *1* и биологическую обработку с использованием либо активного ила, либо окислительных прудов (или схемы *3*, но без регенерации извести) [21, 22]. Как показано в табл. 1, эффективность удаления фосфора составляет 88–99%. Дальнейшее усовершенствование этого процесса и схемы *3* сводится к уменьшению размеров блоков вторичной обработки, к снижению стоимости обработки ила в результате снижения БПК и более эффективного удаления твердых частиц в блоке первичной обработки. Эти схемы перспективны, но пока еще не существует ни одной очистительной станции, выполняющей такую обработку в полном объеме. Исследования показывают, что при осаждении известью удаляется большое количество фосфора, но из данных табл. 1 очевидно, что если в качестве заключительного этапа использовать фильтрование, то концентрация фосфора в сбрасываемых водах будет минимальной.

Осаждение ионами алюминия и железа

На фиг. 1 представлены схемы осаждения фосфора из бытовых сточных вод ионами алюминия и железа, а в табл. 2 приведены данные, полученные с помощью соответствующих тестов. Другие авторы провели дополнительные исследования, используя в качестве коагулянтов хлорное и сернокислое железо; полученные ими результаты

Таблица 1

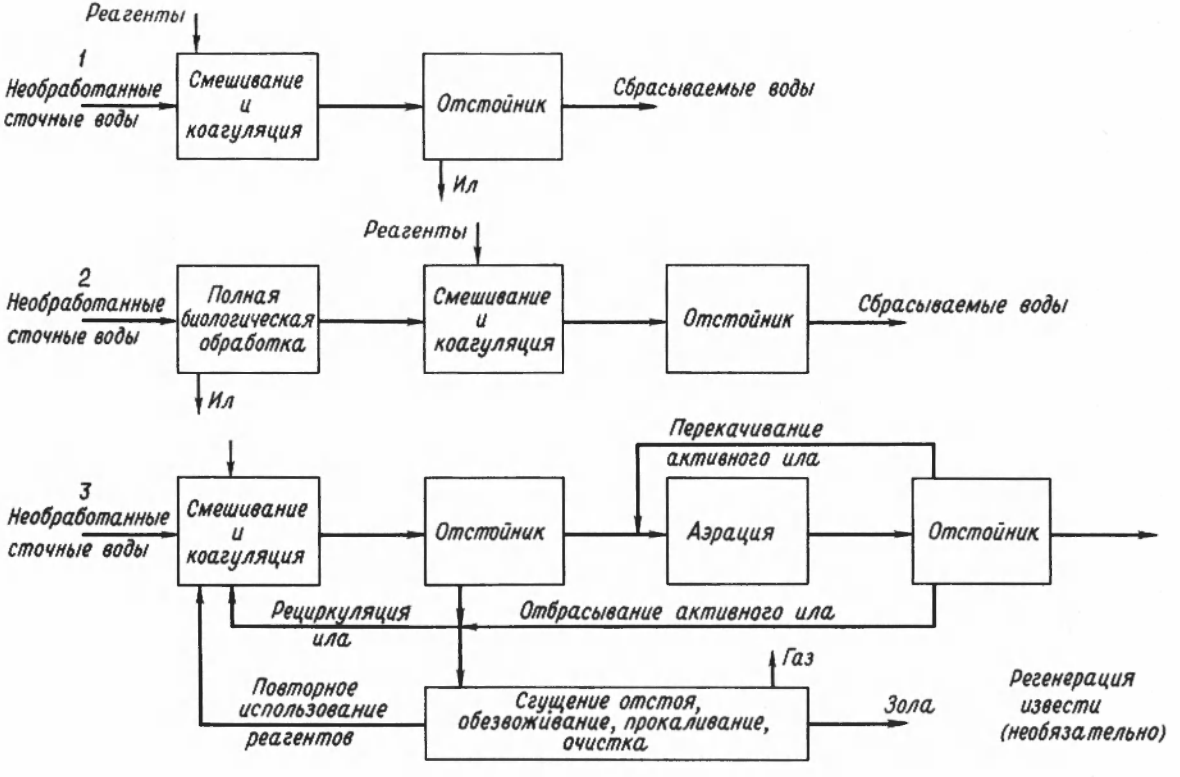
Удаление фосфора и снижение БПК с помощью осаждения известью

Схема процесса[1]	Объем пробы	Коагулянт		pH	Количество фосфата		Снижение БПК, %	Литература
		тип	количество, мг/л		поступившего, мг/л	удаленного, %		
2	$4 \cdot 10^6$ л/сут	CaO	545	11,0	5,2	79	94	[23]
2 + фильтрование	$4 \cdot 10^6$ л/сут	CaO	545	11,0	0,4	98	–	[23, 24]
2	–	$Ca(OH)_2$	280	--	1,5	93	–	[15]
2	Бак	$Ca(OH)_2$	330	–	3,1	91	63[2]	[4]
1	"	$Ca(OH)_2$	300	11,4	1,8	93	71	[24, 25]
2	38 л/мес	$Ca(OH)_2$	300	–	2,3	92	83	[24, 26]
3	Бак	Квасцы	200	9,5–10	5[3]	–	70[3]	[20]
		$Ca(OH)_2$	20					
1 + активный ил	Лабораторный	Известь	–	<11,0	0,5–4,2	89–96	87–93	[21]
1 + окислительные пруды	"	"	–	<11,0	0,2–0,3	98–99	–	[21]
1 + активный ил	"	"	–	9,5	4,0	90	92	[22]
2 + фильтрование	$27 \cdot 10^6$ л/сут	"	150	—	2,4	93	–	[27]
			200					

[1] Цифры соответствуют цифрам на фиг. 1.

[2] Дополнительное удаление с помощью осаждения известью.

[3] Только смешивание, коагуляция и отстаивание.



Фиг. 1. Схема удаления фосфора из сточных вод.

Таблица 2

Удаление фосфора и снижение БПК в результате осаждения ионами алюминия и железа

Схема процесса[1]	Объем пробы	Коагулянт		Количество фосфора		Снижение БПК, %	pH	Литература
		тип	количество, мг/л	поступившего в виде PO_4, мг/л	удаленного, %			
1	$5{,}7 \cdot 10^6$ л/сут	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	94	3,15	81	70	–	[2, 24]
		Активный ил	3,4					
1 + фильтрование	–	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	94	0,33	98	–	–	[24, 28]
		Активный ил	3,4					
1	Бак	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	400	0,8	97	73	–	[24, 25]
2	38 л/мес	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	200	2,33	85	95	7,1–7,7	[24, 29]
2 + фильтрование	–	То же	200	0,14	99	–	–	[24, 29]
2	38 л/мес	"	397	4,90	89	86	–	[24, 30]
2 + фильтрование	38 л/мес	"	397	1,53	96	95	–	[24, 30]
2 + фильтрование	$9{,}5 \cdot 10^6$ – $14{,}2 \cdot 10^6$ л/сут	Жидкие квасцы	200	0,1–1,0	>95	96	–	[31, 32]
2	Поступ. на очист. ст.	$FeCl_3$	29	1,5	–	–	8,8	[33]
		$Ca(OH)_2$	200					
2	114 л/мес	Жидкие квасцы	300	0,5	99	–	6	[16]
2 + фильтрование	114 л/мес	" "	300	0,25	> 99	> 74[2]	6	[16]
1 + капельный фильтр	$1{,}9 \cdot 10^6$ л/сут	$FeCl_2$	~50	5,1	82	80	–	[31]
		Полиэлектролит	~0,4					
		NaOH	~24					
2	1178 л/мес	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	101	7,0	80	72[2]	–	[34]
		Активный ил	9,7					
2 + фильтрование	1178 л/мес	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	101	5,0	86	77[2]	–	[34]
		Активный ил	9,7					

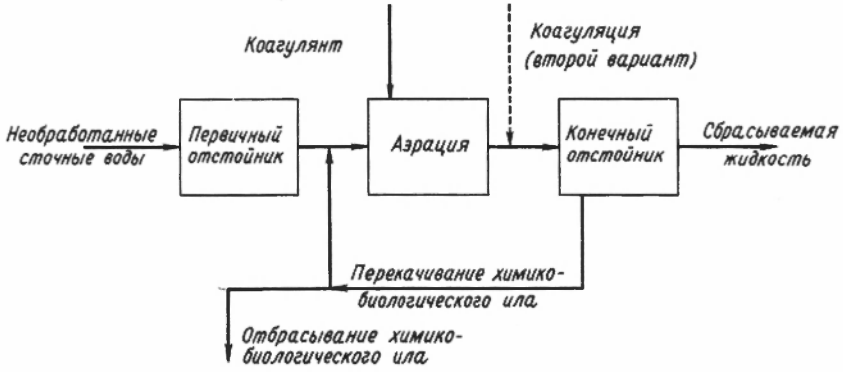
[1] Номера процессов соответствуют цифрам на фиг. 1.

[2] Только третичная обработка.

были сходны с результатами табл. 2. Дозы для коагулянтов, содержащих железо, были несколько ниже, чем для коагулянтов, содержащих алюминий. Приводимые результаты свидетельствуют о весьма эффективном удалении фосфора только путем коагуляции и отстаивания, но для того, чтобы снизить содержание фосфора до минимума, необходимо все же пользоваться фильтрованием.

Химико-биологическая обработка

Химико-биологическое удаление фосфора из сточных вод осуществляется только в процессе обработки активного ила и включает добавление металлических осадителей в блоки, где производят аэрацию и отстаивание. Для процесса, который схематически изображен на фиг. 2, не требуется дополнительных единиц, кроме необязательных



Фиг. 2. Химико-биологический процесс удаления фосфора из сточных вод.

складов для хранения химикатов и примесей, а также для образования химико-биологического ила (который возвращается в систему, а избыток его отбрасывается).

Накопленный опыт свидетельствует о том, что успешное планирование и эксплуатация этого процесса зависят от 1) формы и количества используемого химического осадителя, 2) pH в смеси раствора и твердых частиц и от 3) способа обработки отбрасываемого ила.

Выбор осадителя и рабочего pH раствора зависит от устойчивости микроорганизмов, присутствующих в нем, а также от pH, при

котором оксифосфатные соли имеют минимальную растворимость. Щелочность сточных вод также в определенной степени влияет на этот выбор. Отмеченные условия ограничивают число возможных осадителей алюминием и трехвалентным железом. По данным Стамма [35], минимальная растворимость $AlPO_4$ наблюдается при pH 6,3, а $FePO_4$ – при pH 5,3. Однако, как показали многочисленные исследования с использованием алюминия и железа, величина pH, при которой соли этих металлов обладают минимальной растворимостью, чрезвычайно варьирует, и низкую концентрацию фосфатов в сбрасываемых водах можно получать при значениях pH 5,5–7,0. Этот интервал pH вполне приемлем для микроорганизмов, содержащихся в растворе. Из других возможных ионов металла ионы кальция и двухвалентного железа обеспечивают эффективное удаление фосфатов только при высоких значениях pH, что в общем не всегда согласуется с требованиями биологической обработки.

Предложено вводить ион алюминия в виде гранулированного сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [24], в виде жидких квасцов и жидкого алюмината натрия [36], а также в виде одного жидкого алюмината натрия [6, 36]. При внесении любого из этих веществ образуются необходимые ионы алюминия, которые будут осаждать фосфат из сточных вод, а выбор того или иного вещества определяется доступным или желаемым оборудованием для подачи раствора, щелочностью сточных вод и расходом реактива на единицу объема обрабатываемых сточных вод. Квасцы (жидкие или гранулированные) снижают pH необработанных сточных вод; поэтому их желательно использовать в том случае, если щелочность и pH сточных вод высокие, тогда как жидкий алюминат натрия (pH 13) – в том случае, если щелочность и pH низкие. Кроме того, алюминат натрия не дает дополнительных сульфат-ионов, которые могут обусловливать значительную жесткость воды, не содержащей карбонатов.

Ионы железа добавляют в форме хлорного железа [5]. В литературе нет данных об использовании сернокислого железа в химико-биологическом процессе, однако этим соединением с успехом пользуются при третичной обработке и считают его весьма удовлетворительным источником ионов трехвалентного железа.

Количество реактива, необходимого для осаждения фосфат-ионов, зависит в значительной степени от содержания этих ионов и в меньшей степени от pH раствора, который достигается после того, как добавлен осадитель. В интервале pH 5,5–7,2 для эффективного удаления фосфата необходимо, чтобы молярное отношение Al/P со-

ставляло по крайней мере 2:1 (эта величина эквивалентна весовому отношению Al/P, равному 1,74: 1). По некоторым данным [37], в водах, характеризующихся низкой щелочностью, доведение pH примерно до 6,3 снижает это отношение до 1,5:1 (1,3:1 по весу). В щелочных водах pH мало влияет на требуемое соотношение.

В нескольких работах [24, 36] показано, что от времени добавления химических реактивов может зависеть прозрачность воды, обрабатываемой таким способом. Авторы считают, что промежуток времени между добавлением осадителей и отстаиванием должен быть минимальным, но при этом необходимо, чтобы обеспечивалось полное перемешивание смеси. Обычно удовлетворительные результаты получают при добавлении реактивов перед завершением процесса аэрации или тогда, когда стекающая жидкость покидает трубопровод или желоб, ведущий к последующему отстойнику. Продолжительная аэрация химико-биологического ила может привести к диспергированию части этого ила, в результате чего в жидкости, вытекающей из отстойника, образуется молочно-белый коллоидный осадок. Состав и причины образования такого коллоидного осадка неизвестны, однако он, наверное, содержит нерастворимый фосфат и очень легко будет проходить через простой или сложноразмерный водяной фильтр.

Небольшой срок пребывания твердых частиц весьма существен для нормального протекания этого процесса. Чем дольше срок пребывания твердых частиц, тем больше неорганическая фракция смешанной маслянистой суспендированной взвеси. Срок пребывания твердых частиц во взвеси не должен превышать 5 сут, а желательно 3 сут. Если эти твердые частицы остаются на протяжении длительного процесса аэрации, то возможна полная потеря биологической активности; тогда последующее удаление будет химическим по своей природе. Снижая сроки пребывания твердых частиц, можно тем самым регулировать образование коллоидного осадка, о котором упоминалось выше.

Химико-биологический ил осаждается гораздо быстрее, чем биологический. Таким образом, вполне вероятно, что, хотя вес этого ила будет превышать вес биологического ила, его объем будет лишь незначительно больше. Химико-биологический ил быстро обезвоживается, и его удаляют либо сразу, либо после перегнивания в аэробных или анаэробных условиях.

Используемые процедуры и результаты, полученные несколькими авторами, применившими химико-биологический процесс, приве-

Таблица 3

Удаление фосфора с помощью химико-биологической обработки

№№	Объем пробы	Тип фильтра для сбрасываемой воды	Коагулянт		pH	Количество фосфора (общее)		Литература
			тип	количество, мг/л		поступившего в виде PO_4, мг/л	удаленного, %	
1	60 л/сут	Без фильтрования	Квасцы	335[1] (2,4:1)[2]	6,0–6,6	2,0[3]	94[4]	[24]
2	60 л/сут	Лаборат. стекловолокн. Reeve-Angel	"	335[1] (2,4:1)[2]	6,6–6,0	0,05[3]	>99[4]	[24]
3	$1{,}9\cdot10^6$ л/сут	Без фильтрования	$FeCl_3$	29	7,1	1,85	94,2[4]	[5]
4	380 л/сут	" "	$Na_2Al_2O_4$	61 (1,26:1)[2]	—	1,53	94,6[4]	[6]
5	$3{,}8\cdot10^6$ л/сут	Лаборат. стекловолокн. Reeve-Angel	$Na_2Al_2O_4$	43 (2,5:1)[2]	7,3	1,41[3]	93,0[4]	[36]
6	$3{,}8\cdot10^6$ л/сут	Двойной средний	$Na_2Al_2O_4$	43 (2,8:1)[2]	7,3	5,21[3]	—	[36]
7	$3{,}8\cdot10^6$ л/сут	Без фильтрования	Жидкие квасцы	~2,5:1[2]	7,1	3,83[3]	~90[4]	
8	$3{,}8\cdot10^6$ л/сут	Двойной средний	То же	~2,3:1[2]	7,1	0,31[3]	—	[36]

[1] Концентрация такая же, как и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

[2] Приближенное молярное отношение Al/P, рассчитанное на основании поступающего общего растворимого фосфора.

[3] Общий фосфор определяют комбинированным методом мокрого окисления с использованием кислоты. Строки 6 и 8 – данные для случайно выбранных образцов.

[4] Основано на поступлении общего фосфора.

дены в табл. 3. Эти данные показывают, что при молярных отношениях Al/P, равных приблизительно 2,4:1, концентрация фосфата в сбрасываемой воде может быть очень низкой (эффективность удаления фосфатов составляет 90% или выше). В строках 5 и 6 табл. 3 ([36] при использовании $Na_2Al_2O_4$) приведены данные, когда в сбрасываемой воде содержалось большое количество коллоидного осадка. Некоторую часть этого осадка можно было удалить путем фильтрования через стекловолокнистый фильтр марки Reeve-Angel (строка 5), однако осадок легко проходил через двойной средний фильтр (строка 6). В строках 7 и 8 показана эффективность двойного среднего фильтра, когда через него фильтровали жидкость, не содержащую коллоидного осадка. Эти данные свидетельствуют о том, что в результате химико-биологической обработки бо́льшая часть фосфора, покидающего последний отстойник, представлена нерастворимыми суспендированными частицами, которые, будучи коагулированы, легко удаляются фильтрованием. Процент удаления в строках 6 и 8 не рассчитан, поскольку концентрация фосфора в вытекающей жидкости была определена в случайно выбранном образце, а остальные данные определялись при выборке образцов в течение 24 ч.

Лонг и др. [36] показали, что при добавлении жидких квасцов или алюмината натрия снижаются также в 2–3 раза БПК и ХПК по сравнению с тем случаем, когда химико-биологическую обработку не проводят.

Ионный обмен

В 1966 г. были высказаны некоторые соображения по поводу ионного обмена как метода удаления фосфора из городских сточных вод [9]. Автор пришел к заключению, что практически ионообменный процесс нельзя считать процессом удаления только одного фосфора, поскольку для его осуществления необходима весьма тщательная предварительная обработка. Благодаря последней предотвращается загрязнение смол органическими соединениями, что связано с проблемой удаления используемого восстановителя и расходами восстанавливающих реагентов.

Создание макропористых смол, которые адсорбируют большое количество органического материала без засорения, а также возможность получения недорогих восстановителей вновь привлекли внимание к описанному выше процессу. Поточная схема этого процесса показана на фиг. 3 [38]. В ней используется находящийся под давле-

нием анионообменник (амберлит IRA-68), работающий в бикарбонатном цикле и регенерируемый гидратом окиси аммония и двуокисью углерода. Главные реакции можно записать следующим образом:

Удаление фосфора (защелачивание)

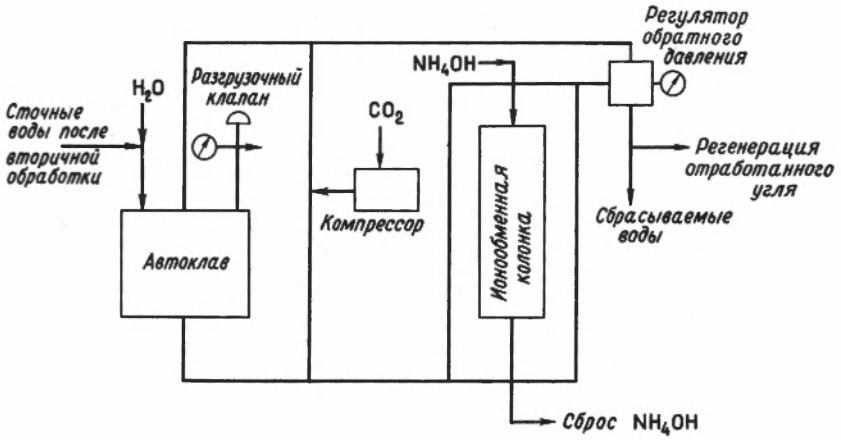
$$3(R-NH)HCO_3 + Na_3PO_4 \rightarrow (R-NH)_3PO_4\ 3NaHCO_3.$$

Регенерация

$$(R-NH)_3PO_4 + 3NH_4OH \xrightarrow{(1\text{ н.})} 3(R-N) + (NH_4)_3PO_4 + 3H_2O.$$

$$3(R-N) + 3H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3(R-NH)HCO_3.$$

Сходные реакции протекают при использовании других анионов, таких , например, как хлорид и сульфат. Процесс удаления состоит в том, что сточные воды после первичной обработки поступают в автоклав, а затем под давлением (35 кгс/см²) подаваемого CO_2 поднимаются вверх по ионообменнику. Когда поглощающая способность



Ф и г. 3. Удаление фосфора с помощью ионообменного процесса [38].

ионообменника истощается, производят его регенерацию. Для этого к ионообменнику добавляют 1 н. раствор NH_4OH, который стекает вниз под действием силы тяжести. Объем восстановителя, необходимый для ионообменника фирмы "Haddonfield" (штат Нью-Джерси) составляет 1% обработанных сточных вод. Для того чтобы перевести смолу в бикарбонатную форму, в заполненный водой автоклав в течение 10 мин нагнетают CO_2 под давлением примерно 52 кгс/см². На-

сыщенную углекислым газом воду затем пропускают вниз по ионообменной колонке под давлением CO_2 35 кгс/см^2.

Исследование хлорированных вторичных сточных вод, прошедших через колонку фирмы "Haddonfield" и содержащих фосфат в концентрации 21 мг/л и Cl^- в концентрации 32 мг/л, показало, что после прохождения 226 объемов колонки количество фосфата в вытекающей жидкости составляло менее 0,06 мг/л. После прохождения 100 объемов колонки хлоридов в воде практически не содержалось, а после 226 объемов концентрация ионов Cl^- была 16 мг/л. После прохождения 3000 объемов колонки смола все еще сохраняла 99% ионообменной способности, причем тенденции к снижению этой способности не наблюдалось. Для дальнейшей обработки приводятся также данные по флоккуляции с помощью бентонита или полиэлектролита с последующим отложением вымытого органического вещества, по дегазации для удаления CO_2 и по известковому умягчению воды для извлечения некоторых катионов и обмена катионов для их более полного удаления, в том числе и ионов аммония. Как было обнаружено, в процессе удаления фосфора необходимо избавляться от гидроокиси аммония, служащей восстановителем, количество которой может доходить до 380 000 л/сут при пропускной способности очистительной станции 3,8 л$\cdot 10^6$ л/сут.

Активный ил

Специалисты по санитарной технике еще не решили вопроса о том, какое количество фосфора можно удалить из сточных вод с помощью биологической обработки. Процессы, протекающие в активном иле и окислительных прудах, изучались неоднократно, однако опубликованные результаты зачастую очень противоречивы.

Дженкинс и Менар [19] разработали экспериментальную очистительную установку с активным илом, в которую можно вводить в 10 раз больше органических соединений, чем это бывает, на практике. Оказалось, что, несмотря на такую нагрузку, средневзвешенное содержание фосфора в камерах этой установки составляло 2,62% нестойких суспендированных частиц (2,27% суспендированных частиц) и варьировало в пределах 2,45–3,03%. Используя данные роста, выявившиеся в этом исследовании, авторы вычислили, что максимальное количество фосфора, которое можно удалить с помощью биологической обработки, составляет 20%. Таким образом, следует ожидать, что, включая первичное отстаивание, максимальное удаление фосфора в результате обработки активным илом составило бы 28%.

Имеются, однако, и другие сведения. Например, Вэкер и др. [39] опубликовали результаты исследований, проведенных ими в Сан-Антонио, Техас, а Призинг и др. [40] – на пяти других очистительных станциях центра южных районов США. По данным этих исследователей, эффективность использования активного ила такова, что обеспечивает 90%-ное удаление фосфора при концентрации фосфата в поступающих сточных водах 30 мг/л. Ил, выбрасываемый на станции в Сан-Антонио, содержал примерно 7% фосфора по весу. Авторы особо подчеркивают, что для получения таких результатов необходимо строго соблюдать следующий режим работы:

1. В аэротенке должна по возможности поддерживаться постоянная оптимальная органическая нагрузка, равная 50 кг БПК на 100 кг твердых частиц. Это обеспечивается стабилизацией потока необработанных сточных вод в тенки, а также регулировкой процесса перекачивания активного ила.

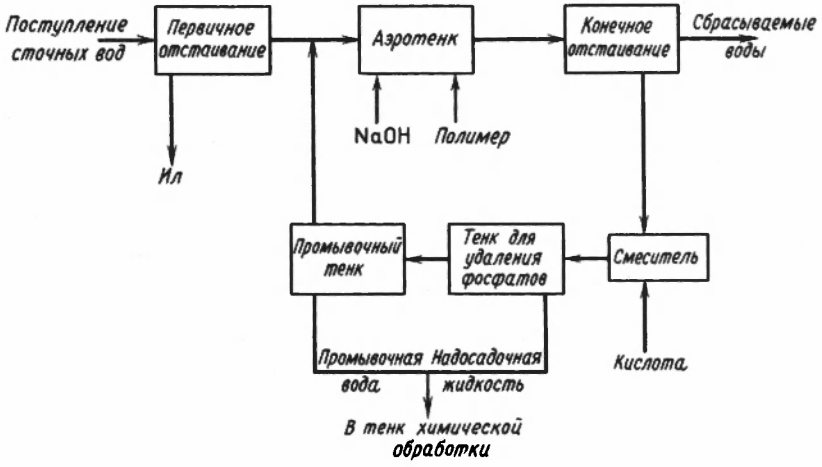
2. Концентрация растворенного кислорода в центре аэротенка должна поддерживаться на уровне 2 мг/л, а на выходе – 5 мг/л.

3. Обогащенный фосфатами отбрасываемый активный ил необходимо обрабатывать совершенно отдельно и не включать в процесс первичной и вторичной обработки.

Баргман и др.[41], Менар и Дженкинс [42], исследуя условия аэрации, величину pH и концентрацию катионов в процессах, протекающих в активном иле, объяснили, почему различные авторы получают столь противоречивые результаты относительно удаления фосфора. Исследования этих авторов показали, что интенсивная аэрация приводит к созданию высокого уровня растворенного кислорода в аэротенке, исчезновению двуокиси углерода из сместителя и, таким образом, к повышению pH. При высоких значениях pH катионы успешно способствуют осаждению фосфора из сточных вод в соответствии с молярными отношениями. Фактические балансы осаждаемых соединений были близки к балансам, рассчитанным на основе комбинаций с доступными катионами и ожидаемого поглощения фосфора, исходя из потребностей метаболизма.

Данные, полученные многими авторами [43–45], свидетельствуют о том, что биологическое поглощение фосфора в активном иле на очистительных станциях можно значительно повысить, удаляя фосфор из перекачиваемого обратно активного ила. Такое удаление проводят, помещая ил в анаэробные условия или в условия низких pH. Хеннесси и др. [45] изучили этот процесс на экспериментальной очистительной станции, регулируя удаление фосфора с помощью изменения pH. Результаты этого исследования показывают, что из сточных вод, кон-

центрация фосфата в которых составляла приблизительно 30 мг/л, удалялось до 55% общего фосфора. Однако все исследователи считают, что этот процесс может обеспечить и 80%-ное удаление фосфора. Типичная поточная схема процесса, предложенного Хеннесси и др. [45], показана на фиг. 4.



Фиг. 4. Поточная схема опытного завода [45].

Окислительные пруды

Как известно, водоросли, характерные для любого окислительного пруда, нуждаются в бо́льших количествах фосфора для процессов своей жизнедеятельности, чем бактерии. Именно поэтому окислительные пруды привлекли к себе значительное внимание как потенциальный объект для удаления фосфора. В обзоре литературы, посвященном этому вопросу [9], сделан вывод о том, что в окислительных прудах происходит весьма эффективное удаление фосфора, если выполняются следующие условия: 1) соответствующим образом удаляется органический материал; 2) используются такие пруды преимущественно в теплом климате, чтобы обеспечить непрерывную биологическую активность; 3) применяется искусственное освещение с целью поддержания постоянного фотосинтеза и, наконец, 4) собирается урожай водорослей, чтобы предотвратить потерю фосфора с вытекающими из системы водами.

В окислительных прудах большие количества фосфора могут осаждаться также в виде фосфата кальция. Такое осаждение проис-

ходит тогда, когда значение pH в пруду повышается за счет использования двуокиси углерода растущими в нем водорослями. Это удаление следует считать временным, если только осадок не изъяли из пруда прежде, чем он снова растворился в анаэробных условиях, существующих на дне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз напомним, что фосфор в определенных количествах совершенно необходим для успешного течения процессов биологической обработки сточных вод. В городских сточных водах содержание фосфора обычно превышает необходимое количество, и это обусловливает загрязнение водоемов, получающих сточные воды. Хотя производимая сейчас вторичная обработка не предусматривает удаление избытка фосфора, можно ее модифицировать или добавить специальные установки, чтобы удалить большую часть этого избытка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nesbitt J.B.*, "Phosphorus Removal – The State of the Art", J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 701–713, 1969.
2. *Finstein M.S., Hunter J.V.*, "Hydrolysis of Condensed Phosphates during Aerobic Biological Treatment", Water Res., **1**, 247–254, 1967.
3. *Engelbrecht R.S., Morgan J.J.*, "Studies on the Occurrence and Degradation of Condensed Phosphates in Surface Waters", Sewage Ind. Wastes, **31**, 458–478, 1959.
4. *Metcalf, Eddy, Engineers*, Disposal of Sewage and Industrial Wastes on the Spring Creek Watershed, Centre County, Pennsylvania, Report to the Spring Creek Committee, March 10, 1961.
5. *Thomas E.A.*, "Phosphat – Elimination in der Belebtschlammanlage Von Mannedorf and Phosphat-Fixation in See- und Klarschlamm", Viertel. Naturforsch. Ges. Zurich, **110**, 419–434, 1965.
6. *Barth E.F., Ettinger M.B.*, "Mineral Controlled Phosphorus Removal in the Activated Sludge Process", J. Water Pollut. Control Fed., **39**, 1362–1368, 1967.
7. *O'Shaughnessy J.C., Nesbitt J.B., Long D.A., Kountz R.R.*, Soluble Phosphorus Removal in the Activated Sludge Process, Part II, Sludge Digestion Study, U.S. Govermnent Printing Office, Water Pollution Control Research Series, 17010 EIP 10/71, 159, 1971.
8. *Rudolfs W.*, "Phosphates in Sewage Treatment: I. Quantities of Phosphates", Sewage Works J., **19**, 43–47, 1947.
9. *Nesbitt J.B.*, Removal of Phosphorus from Municipal Sewage Plant Effluents, Engineering Research Bulletin B-93, The Pennsylvania State University, 1966.
10. *Helmers E.N., Frame J.D., Greenberg A.E., Sawyer C.N.*, "Nutritional Requirements in the Biological Stabilization of Industrial Wastes, II. Treatment with Domestic Sewage", Sewage Ind. Wastes, **23**, 884–899, 1951.

11. *Helmers E.N., Frame J.D., Greenberg A.E., Sawyer C.N.*, "Nutritional Requirements in the Biological Stabilization of Industrial Wastes, III. Treatment with Supplementary Nutrients", Sewage Ind. Wastes, **24**, 496–507, 1952.
12. *Schroepfer G.J., Ziemke N.R.*, "Development of the Anaerobic Contact Process, I. Pilot Plant Investigations and Economics", Sewage Ind. Wastes, **31**, 164–190, 1959.
13. *Sanders F.A., Bloodgood D.E.*, "The Effect of Nitrogen to Carbon Rario on Anaerobic Decomposition", J. Water Pollut. Control Fed., **37**, 1741–1752, 1965.
14. *Speece R.E., McCarty P.L.*, "Nutritional Requirements and Biological Solids Accumulation in Anaerobic Digestion", J. Water Pollut. Control Fed., **34**, 229–230, 1962.
15. *Sawyer C.N.*, "Some New Aspects of Phosphates in Relation to Lake Fertilization", Sewage Ind. Wastes, **24**, 768–776, 1952.
16. *Dryden F.D., Stern G.*, "Renovated Waste Water Creates Recreational Lake", Environ. Sci. Technol., **2**, 268–278, 1968.
17. Report on Nutrient Sources of Lake Mendota, Report of the Lake Mendota Problems Commission, Madison, Wisconsin, 41, 1966.
18. *Eberhardt W.A.*, "Chemical Precipitation of Phosphorus within a High Rate Activated Sludge Process", Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University Park, Pennsylvania, 1967.
19. *Jenkins D., Menar A.B.*, The Fate of Phosphorus in Sewage Treatment Processes, I. Primary Sedimentation and Activated Sludge, SERL Report No. 67-6, University of California, Berkley, California, 1967.
20. *Albertson O.E., Sherwood R.J.*, "Phosphate Extraction Process", J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 1467–1490, 1969.
21. *Buzzell J.C., Sawyer C.N.*, "Removal of Algae Nutrients from Raw Wastewater with Lime", J. Water Pollut. Control Fed., **39**, 10, Part 2, R16-R24, 1967.
22. *Schmid L.A., McKinney R.E.*, "Phosphate Removal by a Lime-Biological Treatment Scheme", J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 1259–1276, 1969.
23. *Owen R.*, "Removal of Phosphorus from Sewage Plant Effuent with Lime", Sewage Ind. Wastes, **25**, 548–556, 1953.
24. *Eberhardt W.A., Nesbitt J.B.*, "Chemical Precipitation of Phosphorus in a High Rate Activated Sludge System", J. Water Pollut. Control Fed., **40**, 1239–1267, 1968.
25. *Rand M.C., Nemerow N.W.*, Removal of Algae Nutrients from Domestic Wastewaters, Report No. 9, Department of Civil Engineering, Syracuse University Research Institute, Syracuse, New York, 1965.
26. *Carland C.F., Shell G.L.*, Integrated Chemical-Biological Wastewater Treatment, AWTRA, FWPCA, U.S. Department of the Interior, 1966.
27. *Culp R.L.*, A paper presented at a FWPCA sponsored workshop on phosphorus removal, Chicago, Illinois, 26–27 June, 1968.
28. *Neil J.H.*, "Problems and Control of Unnatural Fertilization of Lake Waters", Proceedings 12th Industrial Waste Conference, Engineering Bulletin XLII, No. 3, Purdue University, Lafayette, Indiana, 301–316, 1958.
29. *Lea W.L., Rohlich G.A., Katz W.J.*, "Removal of Phosphates from Treated Sewage", Sewage Ind. Wastes, **26**, 261–275, 1954.

30. *Bennet G.E., Eliassen R, McCarty P.L.,* Reclamation of Reusable Water from Sewage, Technical Report 58, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California, 1965.
31. "Phosphate Removal Processes Prove Practical", Environ. Sci. Technol., **2**, 182–185, 1968.
32. *Priday W., Moyer H.E., Culp R.L.,* "The Most Complete Wastewater Treatment Plant in the World", An. City, **79**, 123–126, 1964.
33. *Wuhrmann K.,* "Stickstoff and Phosphorelimination: Ergebuisse von Versucken in Techmschen Masstab", Schweiz. Z. Hydrol., **26**, 520–558, 1964.
34. *Tossey D., Fleming P.J., Scott R.F.,* "Tertiary Treatment by Flocculation and Filtration", ASCE J. Sanit. Eng. Div., **96**, 75–90, 1970.
35. *Stumm W.,* "Chemical Elimination of Phosphates as a Third Stage Sewage Treatment, A Discussion", Proceedings of the International Conference on Water Pollution Research, London, September 1962, Pergamon Press, New York, 216–230, 1964.
36. *Long D.A., Nesbitt J.B., Kountz R.R.,* Soluble Phosphorus Removal in the Activated Sludge Process, Part I, Chemical Biological Process Performance, U.S. Government Printing Office, Water Pollution Control Research Series, 17010 EIP 05/71, 119, 1971.
37. *Farrell J.B., Salotto B.V., Dean R.B., Tolliver W.E.,* "Removal of Phosphate from Wastewater by Aluminum Salts with Subsequent Aluminum Recovery". Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., **64**, 232–239, 1968.
38. *Pollio F.X., Kunin R.,* "Tertiary Treatment of Municipal Sewage Effluents", Environ. Sci. Technol., **2**, 54–60, 1968.
39. *Vacker D., Connell C.H., Wells W.N.,* "Phosphate Removal through Municipal Wastewater Treatment at San Antonio, Texas", J. Water Pollut. Control Fed., **39**, 750–771, 1967.
40. *Priesing C.P., Witherow J.L., Lively L.D., Scalf M.R., DePrater B.L., Myers L.H.,* "Phosphate Removal by Activated Sludge Plant Research", paper presented at the 40th Conference of the Water Pollution Control Federation, New York, 1967.
41. *Bargman R.B., Garber W.F., Spiegel M,* "Phosphate Removal by Activated Sludge Aeration", ASCE J. Sanit. Eng. Div., **96** (SA1), 45–46, 1970.
42. *Menar A.B., Jenkins D.,* The Fate of Phosphorus in Sewage Treatment Plant Processes, II. Mechanism of Enhanced Phosphate Removal by Activated Sludge, SERL Report 68-6, University of California, Berkeley, California, 1968.
43. *Levin G.V., Shapiro J.,* "Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms", J. Water Pollut. Control Fed., **37**, 800–821, 1965.
44. *Shapiro J., Levin G.V., Leo G.H.,* "Anoxically Induced Release of Phosphate in Wastewater Treatment", J. Water Pollut. Control Fed., **39**, 1810–1818, 1967.
45. *Hennessey T.L., Maki K.V., Young E.Y.,* "Phosphorus Removal in Wastewater by a Modified Activated Sludge Process", a paper at a FWPCA-sponsored workshop on phosphorus removal, Chicago, Illinois, June 26–27, 1968.

36
РОЛЬ ФОСФОРА В ЭКОНОМИКЕ США

Э.Д. Джонс III

Специалист по экономическим исследованиям, ЦРУ, Вашингтон

В данной статье рассмотрено экономическое значение фосфора и его соединений, производимых и потребляемых в США. Индустрия фосфора в начале 70-годов столкнулась с рядом проблем, которые могут существенно изменить структуру производства. Основные проблемы, которые можно было предвидеть, сводились к возрастающей иностранной конкуренции, чрезмерному увеличению мощности предприятий и изменению цен, но, возможно, самой критической явилась проблема роли фосфора в экологии. В этой главе сделана попытка рассмотреть перспективы фосфоропроизводящей промышленности в связи с названными проблемами.

ДОБЫЧА ФОСФОРИТОВ

Фосфориты являются основным сырьем для получения фосфорных соединений. США – самый крупный их производитель – в 1968 г. дали 44,6% мировой продукции, составлявшей 92,5 млн.т [25]. Следующими крупными производителями являются СССР (с учетом доoычи апатитов) и Марокко – их доля в мировой продукции 21,1 и 12,5% соответственно. Эти три страны производят 78,2% фосфорной продукции. Соединенные Штаты Америки являются не только крупнейшим производителем, но и крупнейшим экспортером фосфоритов. В 1969 г. США экспортировали 11,37 млн. т, что составляло 30,1% поступившего на рынок сырья. Основными покупателями были Япония, Канада, Италия и ФРГ. Импорт фосфатов в США в 1969 г. составил 0,14 млн.т, т.е. 0,5% потребления. Поставщиками главным образом были Антильские острова (владения Нидерландов), Мексика и Канада. Эти руды в связи с низким содержанием в них фтора использовались в первую очередь как добавка к кормовым продуктам для скота. В торговом балансе США в 1969 г. экспорт фосфоритов (на сумму 62 288 млн. долл.) существенно превышал импорт (3544 млн. долл.).

Увеличение экспорта фосфоритов из США в 70-е годы будет зависеть от развития местных источников сырья в странах-покупателях и от темпов роста иностранных сырьевых источников, расположенных близко к основным экспортным рынкам США. Так как иностранная конкуренция в экспорте продукции становится более острой, решающее значение для США приобретает стоимость перевозок. Например, Марокко [23] и Западная Сахара [25] – новые участники в мировой торговле фосфоритами,– быстро развивающие добывающую промышленность, захватят, вероятно, бо́льшую часть европейского рынка, так как они расположены ближе. Можно предполагать также, что в какой-то момент конкурентом Флориды [15] станет Марокко. Мексика в настоящее время экспортирует в США тройной суперфосфат, который она получает из импортируемой американской руды [11]. Применяя последние достижения горнодобывающей и перерабатывающей промышленности, Мексика может развить собственные сырьевые источники и уменьшить американский экспорт фосфоритов. Очевидно, что США столкнутся с серьезной иностранной конкуренцией в 70-е годы, поскольку развивающиеся страны стремятся шире использовать новейшую технологию, разрабатывая местные источники сырья, в особенности если вывоз этих руд может составить основную статью их дохода, т.е. США также должны постоянно улучшать технологию и повышать эффективность своей фосфоритдобывающей промышленности.

В 1969 г. на 62 эксплуатирующихся рудниках в 9 штатах, расположенных на юго-востоке и западе страны, было добыто 37 725 млн. т товарного фосфатного сырья. Из них во Флориде и Северной Каролине было добыто 79,3%, в Теннесси и Алабаме – 8,8%, в западных штатах (Айдахо, Монтана, Юта, Вайоминг и Калифорния) – 11,9%. Общая стоимость рыночного сырья в 1969 г. составила 204 409 000 долл. при средней цене за 1 т 5,57 долл. [25]. Внутреннее потребление поступившего на рынок сырья составляло 69,2%, остальные 30,8% предназначались для экспорта (табл. 1).

Внутри страны 73% сырья было использовано в сельском хозяйстве почти целиком как удобрения, 27% – в промышленности. Из потребленного промышленностью сырья 26,0% пошло на производство мыла и моющих средств, 14,8% – на корма, 11,1% – на металлопокрытия и полирование, 48,1% было использовано в других отраслях промышленности [11].

В разных регионах сферы потребления существенно различаются. Фосфориты штата Теннесси целиком идут на внутренний рынок и перерабатываются в электропечах. 75% руды западных штатов также используется

в промышленности. Самый крупный производитель фосфоритов в США – Флорида; 37,5% ее продукции экспортируется, а 97% сырья, поставляемого на внутренний рынок, вот уже более 75 лет используется в сельском хозяйстве. Флорида, Теннесси и западные штаты поставляют соответственно 8,1, 46,6 и 45,3% всего сырья, продаваемого в США для промышленного потребления. Сопоставление данных табл. 1

Таблица 1

Потребление фосфоритовой продукции по штатам в 1969 г., % (данные из Bureau of Mines Mineral Yearbook)

	Флорида	Теннесси	Западные штаты	США всего
Внутреннее потребление:	62,5	100,0	88,7	69,2
сельское хозяйство	97,0	—	25,0	73,0
промышленность	3,0	100,0	75,0	27,0
Экспорт	37,5	—	11,3	30,8
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

показывает, что изменение спроса на фосфориты для экспорта и сельского ходяйства, безусловно, наиболее сильно отразится на добыче руд во Флориде, в то время как изменение спроса на сырье для промышленности повлияет на производство Теннесси и западных штатов. Однако в связи с небольшим масштабом производства в Теннесси и западных штатах по сравнению с Флоридой изменение спроса, вызванное какими-либо причинами, видимо, и в этих районах повлечет за собой существенные изменения в сфере производства. Например, в 1969 г. в Монтане вследствие снижения спроса на удобрения пришлось сократить производство на 48% и остановить работу некоторых ставших нерентабельными заводов.

Общая мощность фосфородобывающей промышленности в США составляет 51 165 млн. т в год. В 1969 г. эта мощность была использована на 73,7%, а в 1970 г. – на 80,7% [5,16]. То, что относительно большая часть мощности осталась неиспользованной, объяснялось снижением спроса на фосфорные удобрения, прекращением применения фосфора во многих сферах и увеличением мощности некоторых предприятий в середине 60-х годов в связи с ожидавшимся, но не оправдавшимся усилением спроса на удобрения. Некоторое увеличение доли используемой мощности в 1970 г. (с учетом уменьшения на 0,3% объем

продукции) было в известной степени относительным, и оно произошло вследствие закрытия нерентабельных предприятий (семи заводов), закрытия заводов фосфатных удобрений и рассеяния оборудования, а также увеличения рентабельности работающих предприятий за счет уменьшения расходов на заработную плату (например, сокращение рабочей недели) и задержки некоторых капиталовложений.

Важное значение фосфородобывающей промышленности в экономике иллюстрируют цифры, приведенные в Статистическом перечне горнодобывающей промышленности за 1967 г. [22]. В обширном разделе "Химические продукты и минеральные удобрения" [1] фосфориты занимают первое место по количеству предприятий [69], по числу служащих и промышленных рабочих (8 000 и 5 000 соответственно), рабочих человеко-часов (12 млн.), объему товарооборота (297млн. долл.) и капитальным затратам (47 млн. долл.). Второй эта отрасль считается по сумме зарплаты служащим (59 млн. долл.) и рабочим (35 млн. долл.) и активам горнорудных предприятий (199 млн. долл.). Несомненно, добыча фосфоритов является неотъемлемой частью промышленности химических продуктов и удобрений. Чтобы удержать позиции, фосфородобывающей промышленности нельзя игнорировать постоянно растущие зарубежные достижения в горнорудном производстве и технологии переработки.

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В США для производства фосфора и фосфорной кислоты используют два способа – два "строительных блока" для производства всех фосфорных соединений. Первый, так называемый мокрокислотный способ, котовый включает в себя обработку фосфоритов серной кислотой до получения неочищенной фосфорной кислоты и осадка (нерастворимого) сульфата кальция. Получаемая фосфорная кислота нуждается в очистке перед дальнейшим ее использованием. Это первичный продукт для получения обычного суперфосфата. Тройной суперфосфат получается при обработке фосфоритов фосфорной кислотой. Хотя производство тройного суперфосфата несколько дороже, чем производство обычного суперфосфата, некоторая экономия получается за счет использования низкосортных руд для производства кислоты, применяемой для его получения [21]. В 1969 г. в США было произведено 4 916 млн. т фосфорной кислоты (100% P_2O_5). Из этого количества 78,7% было произведено

[1] В эту группу включены барит, плавиковый шпат, поташ, сода, бораты, фосфориты, соли, сера, химические продукты иминеральные удобрения, не относящиеся к другим категориям.

мокрокислотным способом; 76,4% кислоты было использовано для производства удобрений, т.е. почти вся фосфорная кислота, получаемая мокрокислотным способом, и лишь менее 3% нашли иное применение.

Вторым основным способом получения фосфорной продукции является электротермический метод. Электропечи загружают фосфоритами, кремнеземом и коксом, затем в них под воздействием достаточно высокой температуры происходит образование белой модификации элементарного фосфора, кальциево-силикатного шлака и феррофосфора [26]. Элементарный фосфор может быть превращен в фосфорную кислоту высокой чистоты путем окисления и гидратации в печах для обжига. В 1969 г. в США элементарный фосфор производили 13 заводов общей мощностью 760 тыс. т в год [5]. Продукция в этом же году составила 610 тыс. т, или 80,3% мощности. В 1974 г. ожидалось увеличение производства до 740 тыс. т при условии продолжения производства моющих средств, что составило бы 97,4% мощности заводов, существовавшей в 1969 г. Соединенные Штаты производят примерно 60% мировой продукции элементарного фосфора, но эта цифра постепенно снижается, так как другие страны начали собственное производство. Ожидается, что электротермический метод останется основным способом получения фосфорной продукции вплоть до 80-х годов [1].

Последние данные показывают, что стоимость фосфоритов является главной статьей расходов при производстве элементарного фосфора. Подсчитано, что стоимость фосфоритов составляет от 40 до 60% стоимости всего сырья, что соответствует 15 – 20% общей стоимости продукции [1]. Иллюстрацией распределения общих затрат для производства мощностью 80 тыс. т фосфора в год с двумя электрическими печами могут служить следующие цифры: сырье – 35%, энергия – 25%, капитальные затраты – 15%, эксплуатационные расходы и зарплата – 15%, прочие расходы – 10%. Очевидно, что изменения стоимости энергии и фосфоритов – важные факторы, влияющие на стоимость фосфора. Хотя капиталовложения в электротермическое производство значительно больше, чем в мокрокислотное, использование низкосортных фосфоритов в первом случае до некоторой степени уравнивают различные стоимости производства.

Производство фосфорной кислоты (100% P_2O_5) в 1969 г. заняло 84,7% имеющихся мощностей, равных 5 807 млн. т. Мокрокислотным способом было произведено 78,7% общей продукции, остальное получалось окислением и гидратацией элементарного фосфора. В последние годы заметна тенденция увеличения производства фосфорной кислоты мокрокислотным способом. Например, в то время как производство

элементарного фосфора уменьшилось с 27,8% в 1964 г. до 18,7% в 1968 г., производство кислоты мокрокислотным способом увеличилось с 72,2% в 1964 г. до 81,3% в 1968 г. Понижение последней цифры на 2,6% в 1969 г. явилось результатом падения спроса на удобрения и увеличением цен на серу из-за ее нехватки. Хотя мокрокислотный способ преобладает при производстве удобрений, где необходима сравнительно менее чистая кислота, чем в большинстве случаев ее промышленного применения, фактор цен может оказать заметное влияние на производство в 70-е годы.

Возможно, что наиболее существенным фактором является стоимость двух "основных вкладов" в мокрокислотный и электротермический процессы – серы и электроэнергии [1]. Увеличение отношения стоимости электроэнергии к стоимости серы частично явилось причиной уменьшения на 2% производства элементарного фосфора в 1970 г. Стоимость электроэнергии существенно увеличивалась в предшествующие два года, в то время как цена на серу уменьшалась, упав до 60% цены, существовавшей в марте 1969 г. (40 долл. за 1 длинную тонну). Проблема особенно обострилась в Теннесси вследствие увеличения администрацией долины Теннесси цены на электроэнергию осенью 1970 г. [6]. Если эта тенденция продолжится, станет экономически выгодным мокрокислотное производство, а капиталовложения в развитие новых методов очистки будут способствовать завоеванию большей части рынка фосфорной продукции, используемой не на удобрения. С этой точки зрения выгодно также то, что недавно появился спрос на высокочистые (концентрированные) удобрения, и, поскольку тенденция, как кажется, продолжается, это даст экономию на расходах по распространению и транспортировке таких удобрений.

Тенденция к расширению электротермического производства дала возможность заводам-производителям быть дальше от источников сырья и ближе к потребительскому рынку. Экономическая выгода получается и в связи с тем, что транспортировка элементарного фосфора и дальнейшая его переработка в фосфорную кислоту обходятся дешевле, чем производство кислоты на заводах и ее транспортировка. В этом одно из преимуществ электротермического способа над мокрокислотным. В дополнение к повышенному спросу на концентрированные удобрения, содержащие суперфосфат и двуаммониевый фосфат, можно ожидать увеличение спроса и на элементарный фосфор, если только стоимость электроэнергии не будет препятствовать получению доходов, как это произошло в 1969 г.

Среди 50 главных химических продуктов, производившихся в 1970 г. в США, фосфорная кислота (100% P_2O_5) занимала 10-е место (объем

Таблица 2

Производство некоторых фосфорных соединений (в коротких тоннах)[1]

	1954 г.	1963 г.	1967 г.	1969 г.
фосфат кальция, двухосновный, 100% $CaHPO_4$	128 730	239 900	391 700	503 862
фосфорная кислота, 100% P_2O_5:				
всего	1 138 026	2 904 800	5 066 400	4 915 534
из фосфора	506 744	947 300	1 072 900	1 048 539
из фосфоритов и др.	631 252	1 957 500	3 993 400	3 866 995
фосфор	266 887	488 100	587 000	624 460
Хлорокись фосфора, 100% $POCl_3$	15 240	23 900	32 800	31 405
Треххлористый фосфор, 100% PCl_3	9 758	26 800	51 100	56 365
Тетракалийпирофосфат, 100% $K_4P_2O_7$	—	37 400	54 900	41 467
Фосфат натрия:				
одноосновный, 100% NaH_2PO_4	7 114	14 600	17 400	Н.д.[2]
двухосновный, 100% $NaHPO_4$	26 604	23 700	22 600	Н.д.
трехосновный, 100% Na_3PO_4	48 435	56 700	61 700	57 337
мета-, 100% $NaPO_3$	52 808	64 500	88 100	87 633
тетра-, 100% $Na_4P_2O_7$	108 989	109 300	108 800	84 039
кислый пиро-, 100% $Na_2H_2P_2O_7$	14 238	20 400	25 200	Н.д.
триполи-, 100% $Na_5P_3O_{10}$	520 549	817 700	1 048 100	1 206 086

[1] 1 короткая тонна = 907,18 кг. Источники: U.S. Department of Commerce, Bureau of the Census, 1958 Census of Manufactures, II, Industry Statistics, 1967 Census of Manufactures, MC67(2)-28A, Sept. 1970; Inorganic Chemicals Summary for 1969, M28A(69)-13, July 20, 1970.

[2] Н.д. — нет данных.

производства 5,471 млн. т), а элементарный фосфор — 50-е (0,597 млн. т) [10]. За период с 1960 г. ежегодный средний рост производства фосфорной продукции уменьшался. Так, за периоды с 1960 до 1970, с 1965 до 1970 и с 1969 до 1970 г. этот рост составлял соответственно 10, 7 и 2% в производстве фосфорной кислоты и 6, 4 и 2% в производстве элементарного фосфора. За те же периоды рост производства триполифосфата натрия и первичного очищенного фосфора составлял 6, 4 и 2% т.е. точно соответствовал изменениям производства элементарного фосфора. В 1968 г. производство фосфорной кислоты впервые начи-

ная с 1942 г. не имело роста. В общем же за период с 1942 по 1970 г. ежегодный средний рост производства фосфорной кислоты был исключительно высок – 11,3% [12]. Этот рост зависел от спроса и потребления удобрений. Прогноз на 70-е годы, по крайней мере на первые годы этого десятилетия, предполагает уменьшение роста производства по сравнению с 60-ми годами, когда он держался на уровне 7%. В табл. 2 показано производство отдельных фосфорных соединений в 1954, 1963, 1967 и 1969 гг. Заслуживает внимания рост производства фосфорной кислоты и изменение источников ее получения.

ПРИМЕНЕНИЕ УДОБРЕНИЙ

Для производства удобрений в 1970 г. использовалось почти 82% фосфорной кислоты, в 1969 г. – немногим более 76%. Увеличение производства фосфорной кислоты в 1970 г. в сравнении с 1969 г. можно объяснить главным образом увеличением производства удобрений. В этот период продолжалась тенденция увеличения выпуска концентрированных удобрений: вместо обычного суперфосфата – тройной суперфосфат и двуаммониевый фосфат. В сравнении с 1969 г. в 1970 г. производство обычного суперфосфата уменьшилось на 7%, внутреннее потребление – на 10%, а его производственные запасы увеличились на 7%. В то же время возросло на 15% производство тройного суперфосфата и внутреннее потребление на 21%, а его запасы уменьшились на 1%. Цены также подтверждают эту тенденцию. Цена обычного суперфосфата в 1969 г. постепенно уменьшилась, упав к марту 1970 г. на 13,1%. Цены на концентрированный суперфосфат в 1969 г. также уменьшались, но в 1970 г. имели сильную тенденцию к повышению в связи с увеличением потребности в удобрениях [27].

Производители фосфатных удобрений начали постепенно сокращать малоэффективные предприятия и вкладывать капиталы в новые, более выгодные. Использование производственных мощностей заводов увеличилось с 1967 по 1968 г. до 60 – 65% и в 1970 г. приблизилось к 80% [16]. Мощность заводов, выпускающих суперфосфаты, составляла в 1973 г. 2,601 млн. т в год, а заводов аммониевого и двухаммониевого фосфата – 3,169 млн. т в год [5]. Использование же мощностей по производству аммониевого фосфата в 1969 г. составило 52,1%, в то время как по производству обычного и концентрированного суперфосфата – 88,6%. Предполагалось, что выпуск аммониевого фосфата в 1974 г. составит 2,2 млн. т, тройного суперфосфата увеличится до 1,8 млн. т, а обычного суперфосфата уменьшится до 900 тыс. т. Производители должны

согласовывать увеличение мощностей своих заводов с реальной оценкой спроса на продукцию. Кроме того, они столкнутся с усиливающейся иностранной конкуренцией.

США являются главным экспортером фосфатных удобрений – в 1970 г. экспорт составил 41,1% объема внутреннего потребления. В 1969 г. было экспортировано 847 тыс. т суперфосфата на сумму 33,922 млн. долл. В сравнении с 1968 г. объем и стоимость экспортной продукции уменьшились соответственно на 34,3 и 39,8%. Импорт фосфатных удобрений в 1969 г. составил 83 тыс. т на сумму 3,976 млн. долл. [25]. Возможно, что экспорт фосфатных удобрений Соединенными Штатами вызвал тенденцию, особенно в развивающихся странах, к удовлетворению потребностей в удобрениях за счет собственного их производства. Ожидалось, что в сравнении с 1968 – 1969 гг. потребность развивающихся стран во всех типах удобрений увеличится к 1973 г. вдвое (7,7 млн. т), а к 1985 г. достигнет 33,9 млн. т [8]. По одной из оценок в 1970 г. развивающиеся страны за счет собственного производства удовлетворили 70% своих потребностей во всех типах удобрений, и в 1972 г. уже 90% потребности в фосфорных удобрениях будет обеспечено собственным производством. Ожидается, что сумма капитальных вложений для удовлетворения постоянно растущих потребностей производства удобрений в развивающихся странах к 1985 г. достигнет 10 млрд. долл. Эти страны будут нуждаться в импорте значительного количества сырья, особенно фосфоритов.

По заключению ФАО, для того чтобы покрыть расходы на все возрастающий импорт сырья для внутреннего потребления возрастающим экспортом, учитывая первоначальные капиталовложения, развивающиеся страны должны в ближайшем будущем отказаться от импорта готовых удобрений или их полуфабрикатов [8]. Это заключение основано на результатах изучения сравнительной стоимости производства суперфосфата в США и Бразилии [3]. Затраты на производство 1 т гранулированного тройного суперфосфата (46% P_2O_5) при годовом объеме производства 154 тыс. т составляет 150 и 189 долл. для штатов на побережье Мексиканского залива и Бразилии соответственно. Сравнивая эксплуатационные затраты, необходимо добавить, что, хотя общие установленные затраты в Бразилии выше только в 1,24 раза, общие меняющиеся затраты в Бразилии выше в 1,56 раза. Главная причина этого – цена фосфоритов, которая в переводе на доллары за тонну P_2O_5 в 2,18 раза выше в Бразилии, чем в США. Однако изучение проблемы в целом показывает, что, хотя производство удобрений в развивающихся странах обходится дорого, местное производство может быть выгоднее,

чем импорт, так как оно меньше зависит от влияния международных финансовых проблем, особенно если сырье для производства удобрений будет добываться в самих развивающихся странах.

Таким образом, хотя в настоящее время развивающимся странам выгоднее импортировать готовые удобрения, в будущем им лучше создавать собственную промышленность, особенно при местном обеспечении сырьем. Корея и Тайвань, в частности, уже стали экспортерами удобрений, и другие развивающиеся страны, вероятно, могут последовать их примеру.

Два внутренних фактора способствовали продаже удобрений в последние несколько лет — плохая погода во время весенних посевов и болезни зерна. Зерновые — наиболее распространенная культура в США, и поскольку они требуют применения удобрений для максимального повышения урожайности, то в будущем индустрия удобрений будет очень чувствительна к изменению потребностей в них, вызванных подобными природными явлениями.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА И ФОСФАТЫ

Возможно, самой острой проблемой, стоящей перед фосфорной промышленностью, является проблема удаления фосфатов из синтетических моющих средств. В 1969 г. промышленность по производству мыла и моющих средств выпустила 2,977 млн. т этих продуктов стоимостью 1,563 млрд. долл. Синтетические моющие средства составили 84,2% производства и 77% стоимости. Хотя синтетические моющие средства впервые появились на рынке в 1933 г., только после окончания второй мировой войны с использованием фосфатов в широком масштабе их производство и продажа резко увеличились. В 1947 г. на долю продажи мыла приходилось 90%, а синтетических моющих средств — только 10%. К 1953 г. продажа синтетических моющих средств достигла 52%, превысив с того времени продажу мыла. В 60-х годах продажа синтетических моющих средств ежегодно превышала 75% общих продаж. Прогнозы на 70-е годы из-за возможного удаления фосфатов из моющих средств неопределенны.

Проблема фосфатов в моющих средствах преимущественно экологическая, так как повышение их концентрации в поверхностных водах в США приводит к чрезмерному загрязнению этих вод. Однако загрязнение вод фосфатами обусловлено не только моющими средствами. Просачивание в почву фосфатов из удобрений. животные и растительные отходы и эрозия почв также способствуют концентрации фосфатов в водах. Резкое повышение содержания фосфатов в поверхностных

водах вызвало нарушение нормального биологического цикла, обусловив бурный расцвет водорослей и недостаток кислорода для живых организмов в водной среде. Один из расчетов показывает, что количество фосфатов из моющих средств в городских сточных водах достигает 60% общего содержания в них фосфатов. Однако имеются значительные разногласия в оценке экологического ущерба, наносимого фосфатами: действительно ли фосфаты являются так называемым предельным продуктом в загрязнении вод и являются ли фосфаты из моющих средств решающим источником? Следовательно, может оказаться, что решение этой проблемы будет больше эмоциональным и неопределенным, чем научно обоснованным конкретными и неопровержимыми доказательствами. Хотя до 1973 г. не было принято никаких федеральных законов, Комитет по правительственным операциям в палате представителей рекомендовал 14 апреля 1970 г. "последовательно сокращать содержание фосфатов во всех моющих средствах, процесс этот начать немедленно и все фосфатные компоненты удалить из моющих средств в течение двух лет". Некоторыми местными администрациями уже установлены ограничения на содержание фосфатов в синтетических моющих средствах, производимых в их районах: содержание фосфатов не должно превышать 8,7% общего веса вещества. Чтобы понять важность проблемы, необходимо рассмотреть применение фосфатов в моющих средствах и возможные методы устранения вредных последствий, включая использование таких заменителей фосфатов, как нитрилтриацетат и полиэлектролиты, с целью сократить концентрации питательных веществ в сточных водах.

Около 80% всего фосфата натрия используется для производства моющих средств, а остальное количество делится между применением для очищения вод – 10%, изготовлением кормов и лекарств – 5% и другими нуждами – 5% [7]. В свою очередь известно, что в 1965 г. 55% всей продукции элементарного фосфора использовано для производства фосфатов натрия [7]. Триполифосфат натрия – важнейшая составная часть синтетических моющих средств. В обычном высокоэффективном моющем средстве он составляет 50%. В 1969 г. мощности по производству триполифосфата натрия составляли 1,2 млн. т и использовались почти на 100%. Проектную мощность на 1974 г., игнорируя проблему фосфатов в моющих средствах, оценивают в 1,6 млн. т. Другие фосфаты, такие, как тринатрийфосфат, тетранатрийпирофосфат и тетракалийпирофосфат, также используются в производстве синтетических моющих средств. Тетракалийпирофосфат первоначально использовался при изготовлении жидких моющих

средств. Моющим средствам присущи такие свойства, как повышение эффективности поверхностно-активных агентов, уменьшение переотложения частиц грязи на одежде, смягчение воды. Кроме того, фосфаты признаны нетоксичными и безопасными в использовании. В 1967 г. промышленность по производству мыла и моющих средств использовала все количество произведенного тринатрийфосфата (61 683 т), 64% всего тетранатрийпирофосфата (производство в США 108 850 т) и 81% триполифосфата натрия (производство в США 1 048 049 т).

Производство тетракалийпирофосфата в том же году составило 54 877 т, но количество его, использованное в промышленности, производящей мыла и моющие средства, неизвестно. Общее количество фосфора, использованного промышленностью по производству мыла и моющих средств в 1967 г., составило 243 тыс.т, т.е. 41,5% всего произведенного фосфора. Исходя из содержания элементарного фосфора, триполифосфат натрия составляет 88,2% общего количества. Использование фосфатов промышленностью по производству мыла и моющих средств составило 6% их общего потребления в США. Это меньше чем 9% в 1963 г., но по весу фосфатов это на 15,6% больше. Хотя использование фосфатов в данной отрасли и невелико по сравнению с их общим выпуском и потреблением, тем не менее оно отражает потребление элементарного фосфора для части рынка, имеющей важное значение. Несмотря на то что продажа фосфатных моющих средств не была резко ограничена, как сейчас, имеется свободная программа, выдвинутая производителями моющих средств, по постепенному сокращению содержания фосфатов в моющих средствах. Можно предположить, что к концу 1972 г. производители моющих средств должны будут уменьшить использование фосфатов почти на 36% при ожидаемом потреблении триполифосфатов натрия в 642 500 т. Это означает примерное снижение всего производства триполифосфата натрия на 30%. Вероятно, на этом фоне потребность в элементарном фосфоре сократится на 15 – 20%. Конечно, это окажет воздействие на потребность в фосфоритах, используемых для производства элементарного фосфора. Таким образом, сокращение спроса на фосфат в моющих средствах распространится последовательно на элементарный фосфор и даже на фосфориты. Далее это влияние распространится на другие отрасли промышленности, связанные с производством вышеупомянутых фосфорных продуктов. Конечным результатом будет рост цен на фосфорные продукты после первоначальной тенденции к понижению. Последняя возникает из-за того, что производителям придется снижать цены для ликвидации запасов, чтобы приспособиться к новому, более низкому уровню

спроса. Приспосабливаясь к более низкому спросу путем сокращения производства, производители столкнутся с более высокими уровнями средних установленных затрат на амортизационные отчисления на здания, оборудование, землю и т.д. в соответствии с уровнем производства. Средние меняющиеся затраты, затраты элементов производственного процесса, таких, как труд, сырье и прочее, обычно не регулируются раз и навсегда установленными правилами, как, скажем, средние установленные затраты. Допуская уменьшения оборота, средние меняющиеся затраты обычно могут снижаться до некоторого предела – точки продуктивности, – после которого они снова увеличиваются. Разумное объяснение этого явления заключается в том, что и до и после достижения точки продуктивности средние меняющиеся затраты обычно растут, так как эффективность предприятий снижается.

В связи с ожидаемым спадом спроса к концу 1972 г., полностью отвлекаясь от спада, который может быть связан со всеобщим запретом, средние меняющиеся затраты, а поэтому и общие затраты (средние установленные затраты плюс средние меняющиеся затраты), по-видимому, будут иметь тенденцию роста. Это предположение основано на том факте, что в 1969 г. производственные мощности использовались почти полностью, а уменьшение производственных мощностей увеличит средние затраты. Итак, после приспособления уровня производства к более низкому уровню спроса цены на фосфатные моющие средства будут иметь тенденцию к повышению. Это значит, что целесообразность использования фосфатов натрия, более чем вероятно, войдет в противоречие с повышением цен, так как продукты, содержащие фосфаты натрия, будут стоить дороже. Отметим, что это лишь тенденция. Точная оценка результатов зависит от ряда факторов, которые в данный момент неясны. Например, важны не только размеры запрета, но и его продолжительность. Постепенное изъятие фосфатов из моющих средств позволит регулировать их выпуск с меньшими потерями, чем при неожиданном и немедленном запрете. Если бы случилось последнее, то производители могли бы только несколько уменьшить цену с тем, чтобы подорвать конкурентов и ликвидировать запасы. Это способствовало бы устранению с рынка тех производителей, которые остались бы при менее решительном запрете. В дальнейшем производители смогут урегулировать объем торговых операций таким образом, чтобы производство было эффективным при низком уровне спроса, хотя в общем и с более высокими средними затратами, чем это было раньше.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ФОСФАТОВ В МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ

Возможно несколько решений проблемы. Одно из них в соответствии с требованием полного или частичного изъятия фосфатов из моющих средств подразумевает замену их нитрилтриацетатом или полиэлектролитами с моющими свойствами, близкими к свойствам фосфатов. В одном из исследований было установлено, что нефосфатные или "малофосфатные" моющие средства очищают значительно хуже, чем фосфатные, и, кроме того, как правило, мытье ими обходится дороже, даже если само вещество дешевле, так как его расходуется больше в расчете на моющуюся единицу [4]. Хотя нефосфатные производные завоевывают огромную популярность благодаря нашим опасениям за чистоту окружающей среды, продажа их идет настолько быстро, что теперь уже встает вопрос о том, насколько они безопасны для окружающей среды, в частности, например, нитрилтриацетат [2]. Хотя продолжаются поиски соединений, сходных с фосфатами по цене, безопасности и эффективности, пока еще нет данных, что такие соединения встречаются и замена может быть легко осуществлена.

Другой путь решения проблемы – это обеспечение средствами обработки и очистки водных стоков с тем, чтобы свести на нет поступление питательных веществ из многочисленных источников в водные пути и водоемы. Однако стоимость необходимого современного оборудования такого рода огромна. На основании изучения дренажных бассейнов озер Эри и Онтарио было подсчитано, что для США стоимость его составила бы около 10 млрд. долл. [18]. По другим подсчетам потребуются значительно большие затраты, возможно, в 3 или 5 раз больше. Для контроля за загрязнением вод на уровне современных требований в период с 1971 по 1974 г. потребуется, как оценивают, по 4 млрд. долл. в год по статье промышленных и городских расходов, и примерно половина этой суммы пойдет на новые капиталовложения и текущие расходы [20]. Для финансирования мероприятий по очистке окружающей среды в 1972 г. предусмотрены ассигнования в сумме 3,127 млрд. долл., из которых 2,014 млрд. долл. будут выделены из федерального бюджета [20].

В последние годы существенно возросли обязательства по контролю за загрязнение вод со стороны правительства, промышленности и населения, что можно назвать экологической активностью. Необходима согласованная и хорошо разработанная программа, чтобы в течение 70-х годов привести в порядок окружающую среду. Если имеющиеся ресурсы недостаточны для выполнения этой задачи,то возможны

несколько вариантов решения этой проблемы. Один из них – это, безусловно, пересмотр порядка очередности мероприятий на всех уровнях. Другая возможность – установление налога на продукты, загрязняющие среду. Обоснованием внедрения такого налога может служить то, что продажная цена продуктов ниже их "реальной" стоимости, так как эта последняя включает в себя реальные затраты на восполнение ущерба, наносимого среде. Примером может служить вновь введенный налог во Флориде, где средства, полученные таким образом, ассигнуются на освоение земель [15]. Такие мероприятия могли бы быть, очевидно, реальным путем к полному изъятию фосфатов из моющих средств. Менее крутой мерой было бы повышение цен на фосфатные моющие средства по сравнению с нефосфатными, а получаемую прибыль следовало бы использовать на мероприятия по очистке среды и на исследования в области создания нефосфатных моющих средств. Однако прежде, чем предпринимать какие-либо действия, необходимы более интенсивные исследования проблемы фосфатных моющих средств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bryant H.S., Holloway N.G., Silber A.D.*, "Phosphorus Plant Design New Trends", Ind. Eng. Chem., **62**, No. 4, 8 – 23, 1970.
2. *Cohn V.*, "Detergent Chemical Cuases Defects in Rats", Washington Post, Desember 18, A1, 1970.
3. Development Centre of the O.E.C.D., Supply and Demand Prospects for Fertilizers in Developing Countries, O.E.C.D., 192 – 202, 1968.
4. "Ecologic Detergents: Will the Bubble Burst?" Chemical Week, April 28, 10 – 12, 1971.
5. The Economics of Clean Water, III, Inorganic Chemicals Industry Profile, U.S. Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration,U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1970.
6. *Emigh G. D.*, "Phosphate", Mining Engineering, 59 – 60, 1971.
7. *Faith W.L., Keyes D.B., Clark R.L.*, Industrial Chemicals, 3rd. ed., Interscience, New York, 699 – 706, 1965.
8. "Fertilizer Growth Seen Needings $ 11 Billion in Capital Investment For World's Developing Areas", Oil, Paint and Drug Reporter, 7, 1970.
9. "Good Growth in Sales Despite Slowing Economy", Chemical and Engineering News", 77A, 1970.
10. "Growth Sags for Top Fifty Volume Chemicals", Chemical and Engineering News, 15, 1971.
11. *Guccione E.*, "Phosphate", Engineering and Mining Journal, 136 – 137,1971.
12. "Industrial Inorganic Chemicals, N.E.C.", 1967 Census of Manufactures, Industry Series, Preliminary Report MC67(P)-28A-6, U.S. Department of Commerce, Bureau of the Census, U.S. Government Printing Oggice, Washington, D.C., 1969.
13. "Industry Pollution Control Effort Begins to Make Impact on Nation", Commerce Today, 31–32, 1970.

14. "New Phosphate Ban in New York State", The Wall Street Journal, 4, 1971.
15. "New Tax Hard to Dig", Chemical Week, 13, 1971.
16. "Phosphates are Moving Again", Chemical Week, 18, 1971.
17. "Phosphates in Detergents and the Eutrophication of America's Waters", Hearings Before a Subcommittee of the Committee on Government Operations, House of Representatives, Ninety-First Congress, Firts Session, December 15 and 16, 1969, House of Representatives, Committee on Government Operations, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1970.
18. "Phosphates in Detergents and the Eutrophication of America's Waters", Twenty-Third Report by the Committee on Government Operations, House Report No. 91 – 1004, House of Representatives, Committee on Government Operations, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1970.
19. "Plague of Overcapacity", Chemical and Engineering News, 25, 1970.
20. *Scherer J.*, "Pollution and Environmental Control", Federal Reserve Bank of New York Monthly Review", 132 – 139, 1971.
21. *Shreve R. Norris*, Chemical Process Industries, 3rd. ed., McGraw-Hill, New York, 265 – 285, 1967.
22. Statistical Abstract of the United States, 91st annual ed., U.S. Department of Commerce, Bureau of the Gensus, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 652 – 653, 1970.
23. *Stipp H.E.*, "The Mineral Industry of Morocco", Preprint from the 1969 Bureau of Mines Minerals Yearbook, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1 – 7, 1970.
24. Survey of Current Business, U.S. Department of Commerce, Office of Business Economics, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.,S-24, 1970.
25. *Sweeney J.W.*, "Phosphate Rock", Preprint from the 1969 Bureau of Mines Minerals Yearbook, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1 – 14, 1970.
26. *Van Wazer J.R.*, Industrial Chemistry and Technology of Phosphorus and Phosphorus Compounds – A Survey, Interscience, Reprint Series, Interscience, New York, 1969.
27. Wholesale Prices and Price Indexes, U.S. Department of Labor, Bureau of Labor Statistics, Monthly, U.S. Department of Labor, Washington, D.C., 1969, 1970.

37
ФОСФОР В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ
(послесловие редактора)

Э. Дж. Гриффит

"Монсанто компани", Сент-Луис, штат Миссури

Нижеследующее заключение дает анализ роли фосфора в современной окружающей среде. Сначала попытаемся рассмотреть лишь чисто научные аспекты этой глубоко волнующей проблемы. К сожалению, о содержании фосфора в окружающей среде имеются лишь очень ограниченные количественные данные, полученные прямым путем, а не экстраполяцией немногих измерений, которые часто бывают сомнительного качества. Обычно полуколичественные оценки содержания фосфора в окружающей среде бывают достаточны, но в отдельных случаях даже тщательно выполненные с использованием современной техники измерения могут оказаться непредставительными. В частности, постоянные изменения концентрации фосфора в пресных водах Земли представляют собой особый случай.

В дополнение к чисто научному интересу, вызванному желанием глубже понять роль фосфора в окружающей нас среде, заслуживают обсуждения и изучения вопросы защиты окружающей среды и контроля над ее загрязнением, в частности:

1. Заметно ли изменилась концентрация фосфора в пресных водах Земли в течение последних трех десятилетий?

2. Сколько данных пригодно для ответа на первый вопрос и насколько эти данные надежны?

3. Приближается ли концентрация фосфора в водной окружающей среде к критическому уровню?

4. Какова величина этого критического значения?

5. Представляет ли концентрация фосфора в окружающей среде потенциальную опасность для будущего человечества?

6. Имеются ли возможности всеобъемлющего контроля над концентрацией фосфора в водной окружающей среде?

7. Какие новые исследования в этой области должны быть проведены?

Удовлетворительных ответов на эти и другие подобные вопросы сегодня не существует, но сами вопросы должны быть рассмотрены.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФОРА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ ЗЕМЛИ

Если аналитические данные и приемлемы для утверждения, что концентрация фосфора в водной окружающей среде на Земле значительно изменилась в течение трех последних десятилетий, то само это утверждение неправомерно. До начала 60-х годов концентрация фосфора в пресных водах Земли большинством исследователей считалась слишком незначительной, чтобы заслуживать анализа. В большинстве случаев не имелось даже единичных данных. Как утверждалось в "U.S. Geological Survey, Water Supply Paper", № 1473, 1959 г., "...определение фосфора обычно не включается в химический анализ воды. За исключением необычных случаев, количество определений невелико и может быть игнорировано без существенной ошибки". Также утверждалось, что "имеется так мало данных о содержании фосфора в природных водах, что их недостаточно для каких-либо уверенных утверждений" [1]. В издании "Water Supply Paper" [1а] формулировка была изменена, но заключение по существу осталось тем же. Столь же малое количество данных имелось для оценки роста содержания фосфора в окружающей водной среде. Нет сомнений в обоснованности приведенных выше выводов. Опубликованные аналитические данные (хорошие они или плохие) характеризуют только очень ограниченное число озер и рек Земли. Большинство же данных имеет сомнительное качество, за исключением тех особых случаев, когда они получены в результате экспериментов, целью которых было представительное опробование общего состава воды.

Нельзя сделать заключение, что концентрация фосфора в пресных водах Земли изменилась еще тогда, когда не существовало определенной временной точки, с которой сравнивались бы имеющиеся определения. Это не подразумевает, что концентрация фосфора не изменилась в отдельных объемах воды. Также не имеется в виду, что общее количество фосфора, содержащегося в окружающей водной среде, оставалось неизменным. Все это означает, что при формулировании общего заключения о распространении фосфора в пресных водах Земли необходима крайняя осторожность.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

К счастью, в последние 10 лет вопросам поведения фосфора в окружающей среде уделялось гораздо больше внимания, чем в предыдущие годы. В то же время слишком много работ, касающихся концентрации

фосфора в окружающей водной среде, в большей или меньшей мере исходили из некоторых предвзятых концепций с социальным или политическим оттенком. И слишком мало было сделано объективных исследований, направленных непосредственно на изучение поведения фосфора в природных водных системах. Имеются, правда, положительные исключения; но даже они не удовлетворяют всем требованиям.

Насколько достоверны имеющиеся определения фосфора? Истинно ли они соответствуют системам, из которых были взяты образцы? Эти вопросы особенно волнуют, когда рассматриваешь большое число бойких и необоснованных формулировок, касающихся концентрации фосфора в водной окружающей среде. Изучение озера Эри является первым примером как хорошей, так и слабой работы, по общему признанию поколебавшей прежние оценки содержания фосфора в этом бассейне.

Озеро Эри, площадь которого около 25 тыс. км^2, имеет среднюю глубину 18 м. Какое минимальное число проб должно быть одновременно отобрано и проанализировано для того, чтобы определить среднюю концентрацию фосфора во всей массе воды озера с ошибкой не более +10%? Как часто следует отбирать пробы воды и каков должен быть временной интервал отбора для того, чтобы узнать, сколь заметное влияние оказывают долговременные или кратковременные циклы на какую-либо группу данных? Является ли "среднее значение" концентрации фосфора в больших подвижных гетерогенных массах воды действительно средним? Большое число статистически обработанных данных, полученных в результате хорошо спланированных экспериментов, должно быть накоплено для того, чтобы ответить на эти и аналогичные вопросы. Для получения представительных данных опробования озера Эри при норме, равной 1 пробе на объем воды толщиной 0,3 м и площадью 2,60 км^2 (т.е. 1 проба на 780 тыс. л воды), всего должно быть отобрано и проанализировано 600 тыс. проб. Все пробы должны быть отобраны почти одновременно, так как считают, что концентрация фосфора в озере Эри даже в одном его месте может измениться на 1200% в течение 3 недель [2]. Но и при самых качественных исследованиях озера Эри образцы отбирались менее чем в 50 местах [3]. В результате десятилетнего изучения при сравнении данных 1962 г. с более поздними данными были отмечены незначительные (там, где они имели место), но бесспорные изменения содержания фосфора в водах озера [4]. Безусловно, современные методы отбора и анализа случайных проб на фосфор не отвечают требованиям. Для обработки значительного количества проб необходимо развивать методы непрерывного анализа. Ионный электрод, чувствительный к растворенному фосфору, мог бы оказаться

наиболее пригодным для этого, но в настоящее время еще нет надежных фосфорных электродов.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КОНЦЕНТРАЦИЮ ФОСФОРА В ВОДЕ

Многочисленные переменные определяют концентрацию активного фосфора в водном бассейне. Под активным подразумевают весь фосфор, который содержится в озере и который без изменения состояния участвует или может участвовать в биологических циклах озера. Объем массы воды имеет первостепенное значение. Уже давно установлено, что растворимость ортофосфата кальция (апатита) является определяющим фактором для концентрации активного фосфора в воде морей и океанов на глубине более 50 м [6]. Человек даже при желании не может оказать существенного (или хотя бы заметного) влияния на концентрацию фосфора в морской воде.

Чем меньше объем воды, тем более значительно он подвержен влиянию человека. Концентрация активного фосфора в воде небольших озер зависит от характера привносимых соединений фосфора, объема озера, pH воды, солнечной радиации, температуры, жесткости воды, характера окружающей местности, состава донных отложений и глубины озера, а также от количества воды, протекающей через озеро в определенное время. В некоторых исследованиях молчаливо допускалось, что количество активного фосфора будет непрерывно возрастать с увеличением общего количества фосфора, привносимого в озеро с поступающей в него водой [6]. В небольших пресноводных озерах концентрация активного фосфора может резко возрасти, если общий привнос фосфора увеличится. В больших массах воды будет устанавливаться некоторое равновесие, препятствующее изменению содержания активного фосфора [1а]. Например, если ежегодное количество фосфора, привносимого в озеро Эри, удвоить или утроить в последующие 20 лет, это не значит, что также удвоится или утроится содержание в воде озера активного фосфора. Большая часть фосфора будет осаждаться в виде его неактивной формы, накапливаясь в осадках и образуя в течение миллионов лет фтор- или гидроксилапатит [5]. Сравнивая данные опубликованные в 1967 – 1968 гг. в "Lake Erie Surveillance Data Summary" и "Lake Erie Report" (1968), можно получить интересные результаты, которые подтверждают эти выводы. Но читателю не следует рассматривать эти данные и выводы как безусловные.

В "Lake Erie Report" (1968 г.) на диаграмме показано увеличение привноса фосфора в озеро Эри за период между 1962 и 1968 гг.

приблизительно на 12%. В "Lake Erie Surveillance Data Summary" в табл.7 указано, что содержание фосфора в осадках озера за тот же период увеличилось примерно на 39%. Эти данные показывают, что скорость осаждения фосфора растет по мере увеличения его привноса. Этого можно было ожидать, так как концентрация кальция в озере составляет около 40 млн$^{-1}$ ("Lake Erie Report"). Возникает вопрос, почему осаждение фосфатов происходит не всегда, хотя фосфор привносится в озеро с большей скоростью, чем выносится. Некоторые исследователи считают, что фосфор, осаждающийся в виде фосфатов трехвалентного железа, в анаэробных условиях может превращаться в более растворимые фосфаты закисного железа. В конечном счете даже последние превратятся в апатит, но представляется, что бо́льшая часть осаждающихся железистых фосфатов в больших объемах воды поглощается илом.

Следовало бы также отметить, что фосфорсодержащие осадки способствуют удалению из вод Земли других тяжелых металлов и фторидов [5, 7]. Концентрации как тяжелых металлов, так и фторидов рассматриваются как потенциальные проблемы.

Для того чтобы лучше понять роль фосфора в окружающей нас среде, необходимо дальнейшее изучение вопроса о том, какие изменения количества привносимого фосфора будут оказывать влияние на количество активного фосфора, содержащегося в массе воды. Известны два крайних случая: в океанах никаких заметных изменений не обнаруживается, но в небольших объемах воды действие влияющих реакций не адекватно в разные отрезки времени и концентрация активного фосфора может быть высокой. Должны быть собраны более фундаментальные лабораторные данные, прежде чем можно будет провести действительно полные исследования поведения фосфора в больших объемах воды. В настоящее же время даже растворимость большинства фосфатов тяжелых металлов и органических фосфатов еще не определена. Пиро- и триполифосфат кальция известны как почти нерастворимые соединения, но значения их констант растворимости точно не известны. Более того, гексаполифосфат кальция совершенно нерастворим [23] и, безусловно, не может быть источником активного фосфора в озере.

КРИТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА

Большая часть современной литературы, касающейся поведения фосфора в водной окружающей среде, приводит читателя к двум ложным заключениям:

1. Если концентрация фосфора в природных водах не снизится значительно в течение короткого времени, то человечеству грозит неминуемое бедствие.

2. Большая часть фосфора, присутствующего в водной окружающей среде, явилась результатом широкого использования синтетических моющих веществ.

Нельзя не обсудить эти выводы.

Фосфаты — одни из наиболее безопасных веществ, известных человеку. Они играют существенную роль в питании. Они используются для нашего блага в пище и безалкогольных напитках, в медицине и для витаминных пилюль, употребляются в зубных пастах. Ни смертельных случаев, ни каких-либо заболеваний от содержащегося в водах окружающей среды фосфора не было и не предполагается.

Основная роль фосфора в окружающей среде состоит в том, что он является, как предполагают, одним из питательных веществ для водорослей, которое поддается контролю. Фосфор — такое же питательное вещество, как азот, углерод и многие другие важнейшие элементы. Он более поддается контролю, но даже бурный рост водорослей нельзя рассматривать иначе, чем просто докучливое неудобство. Ни один объективный ученый не может классифицировать угрозу бурного роста водорослей как потенциальную опасность. Человечество будет процветать, даже если абсолютно ничего не изменится в применении фосфора, но жизнь можно сделать более приятной, если все-таки внести некоторые поправки. Человечество может выжить даже при отсутствии поверхностных вод высокого качества. Более 80% пресноводных ресурсов США заключено в грунтовых водах, и человек может удовлетворить потребность в пресной воде, даже если он перестанет употреблять поверхностные воды. Уже сейчас несколько крупных городов и сотни маленьких получают воду только из скважин. Высказанное выше не призывает прощать злоупотребления нашими водными ресурсами. Это только решительно опровергает идею, что человеческой жизни на этой планете угрожает фосфор.

Мнение о том, что фосфаты в окружающей среде накапливаются в результате применения синтетических моющих средств, появилось из-за пренебрежения некоторыми известными фактами. В 1970 г. в США 6% фосфора, добытого для внутреннего потребления, было использовано на производство моющих средств (см. гл. 36). С тех пор по крайней мере 85% отходов из сточных вод США уже ушли в окружающие океаны с поверхностными текучими водами; около 30% населения вообще не используют канализацию, так что всего менее 0,5% добытого

в США фосфора было принесено в озера в результате применения моющих средств.

Районы, в которых фосфатные сточные воды создают проблемы, крайне ограничены в США. В 1962 г. Департамент здравоохранения, просвещения и благосостояния опубликовал результаты обследования положения с обезвреживанием отходов на заводах США [18]. Из 14549 заводов, подвергнутых инспекции, 455 заводов сбрасывают отходы в 206 озер. 82% общего числа этих заводов размещены в 9 штатах; 56% – на территории штатов Висконсин, Мичиган, Миннесота, Нью-Йорк и Флорида. Примерно столько же заводов используют реки, впадающие в озера, но следует заметить, что проблемы возникают сегодня в тех районах, которые уже давно традиционно используют озера как отстойные бассейны для загрязненных сточных вод. Следует также отметить, что все эти проблемы возникли не вдруг, в последние 2 – 3 десятилетия, а существуют много лет. Залив Грин-Бей в Висконсине – замечательный тому пример, даже название его возникло в соответствии с окраской вод (зеленый). Возможно, первоначальной причиной возникновения общего убеждения, что наибольшая часть фосфора попадает в водную окружающую среду из-за употребления моющих средств, послужило то, что данные о сточных водах собирались в густонаселенных районах и часто именно о содержании в них фосфатов из моющих веществ. Несомненно, что в городах моющие фосфаты действительно составляют бо́льшую часть всего фосфора, попадающего в отходы, но более 90% населения США живет в городах, занимающих всего 6% территории страны. На остальной площади (94%) фосфатные моющие средства играют ве́сьма незначительную роль.

ФОСФАТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Примерно 73% добываемого в США фосфора перерабатывается на удобрения. Так как фосфаты легко взаимодействуют с некоторыми типами почв, часто оказывается, что миграция их в почвах происходит слишком медленно для того, чтобы можно было рассматривать их как первоисточник фосфора поверхностных вод. Если считать, что ежегодно в США из обрабатываемых почв эродируется и выщелачивается в среднем 0,4 фунт/акр (250 г/га) [9] фосфора, то общее количество элемента из этого источника сопоставимо с количеством, вносимым ежегодно за счет синтетических моющих средств. При выносе 0,4 фунт/акр с каждой квадратной мили поступает 250 фунтов (42,5 кг/км^2). Большая часть измерений, сделанных в бассейне озера Эри, показывает примерно такие же значения величины выноса. Сукелли подсчитал,

что ежегодно с территорий фермерских хозяйств в США эродируется и выщелачивается около 800 млн.кг фосфора.

В районе озера Эри проводилось очень много исследований выноса фосфора с сельскохозяйственных площадей.Бассейн озера Эри вряд ли можно рассматривать как типичный для США. Для него характерны высокая плотность населения и промышленности; почвы здесь хорошего качества, сходные с песчаными почвами других районов. Измерения привноса фосфора из источников, связанных с жизнью городов, показывают, что он вполне сравним с привносом из сельскохозяйственных районов бассейна озера Эри [22].

Из общего количества фосфора, добываемого в США для внутреннего использования, минимум 12% попадает в окружающую водную среду с удобрениями в течение одного года. С течением времени еще большая доля удобрений, использованных в предыдущие годы, переходит в воды. В течение 4 лет уже до 40% фосфора, произведенного за предыдущие 4 года, может попасть в водную среду в результате применения удобрений [10].

Удобрения и получаемые продукты питания — вот один из самых крупных источников фосфора в окружающей среде, связанный с деятельностью человека. Установилось почти устойчивое соотношение привноса и выноса. Второй крупнейший источник — моющие средства. Однако оба они, вероятно, не выдерживают сравнения с природными источниками по количеству фосфора, привносимого в водные потоки.

Нельзя преуменьшать значения любого, даже одного какого-то вещества, необходимого для обеспечения достаточного питания человечества в будущем.

Население Земли не смогло бы обеспечивать себя питанием, перестав пользоваться удобрениями. Пока человек ест, какая-то часть удобрений неизбежно будет попадать в воды окружающей среды. В известном смысле, мы стоим перед выбором:человек или водоросли.

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ

Мало сомнений в том, что самый крупный источник поступления фосфора в пресные воды планеты — естественное загрязнение, но до сих пор еще очень ограничено количество достоверных данных, подтверждающих этот тезис. В результате повышенного интереса к сточным водам в густонаселенных районах естественный привнос фосфора, вероятно, недооценивался большинством авторов, пытавшихся определить общее количество фосфора, попадающего в окружающую водную среду. Более того, Рид [12] установил, что 68% фосфора, привносимого

в озеро Эри рекой Моми, появляется в январе и феврале, однако приписывал это сносу с сельскохозяйственных площадей. Более поздние публикации разных организаций как подтвердили [11] заключения Рида, так и показали, что они несколько завышены [22].

Ежегодно большое количество фосфора привносится в окружающую среду деревьями. В США имеется очень много деревьев, точное число которых невозможно определить. Известно, что древесные ресурсы США оцениваются более чем в 450 млрд. кубических футов [13]. Каждое дерево дает довольно большое количество листьев и пыльцы. Пыльца особенно богата фосфором [14]; пыльца только одного дерева может дать половину того веса жиров и одну десятую часть веса протеина, которые дало бы хлебное поле такой же площади, как площадь, занимаемая этим деревом [15]. Некоторые лесные реки каждую весну становятся желтыми от пыльцы. Листья не так богаты фосфором, как пыльца, но зато вес их значительно больше [16]. Луговые травы и цветы также вносят свой вклад в общее содержание фосфора в окружающей среде. Даже отходы жизни диких животных могут быть заметными в некоторых районах. Обогащение некоторых озер Канады обусловлено единственно жизнедеятельностью птиц [17].

Два других важные источника – это природные выщелачивание и эрозия. Грунтовые воды могут быть особенно обогащенными фосфором [17]. Глина, смываемая во многие илистые реки после сильных дождей, также бывает богата фосфором [18]. Изобилие фосфора на Земле объясняется наличием на ней жизни. Везде, где есть зеленая растительность и жизнь, есть фосфор.

КОНТРОЛЬ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

Пресные воды на Земле должны оберегаться. Это утверждение так элементарно, что не требует обсуждения. Так как численность населения на Земле непрерывно увеличивается, становится труднее и труднее охранять качество поверхностных вод. Естественно, первое, что требуется для его улучшения и сохранения в будущем, – это очистка сточных вод. В районах с чрезмерным содержанием фосфора обезвреживание стоков промышленных предприятий есть проблема первостепенной важности. Но, безусловно, нецелесообразно требовать обязательного удаления фосфора из отходов в общенациональном масштабе. Например, очистка от фосфора отходов, сбрасываемых в Миссисипи с заводов Чикаго, была бы только непроизводительной затратой сил, так как изменение концентрации элемента в реке за счет сточных вод практически неощутимо.

В других районах, где наблюдается чрезмерный рост водной растительности и следует ограничить питание фосфором, наоборот, было бы полезно контролировать приток фосфора и переполнение озер водой. При строительстве искусственных водоемов следует предусматривать средства, обеспечивающие дренаж природных вод. Придонное течение должно обеспечивать отток от дна насыщенных питательными веществами вод и уменьшать тенденцию к заилению, которое приводит к анаэробности.

Сможет ли человек контролировать привнос фосфора и продолжать активную жизнедеятельность, зависит от того, какой уровень "средней" концентрации фосфора он хочет контролировать. Если концентрация должна быть понижена до 10 млрд$^{-1}$ к началу сезона роста водорослей с тем, чтобы контролировать их расцвет, то для многих озер это очень трудная задача. В большинстве мест понижения концентрации до 10 млрд$^{-1}$, вероятно,и не требуется; соответствующая обработка сточных вод достаточна для улучшения качества воды, если только не злоупотреблять сбросом отходов. Сбрасывание только частично очищенных отходов в первое попавшееся озеро нельзя расценивать как оправданное действие.

Поскольку фосфаты считаются ответственными за многие проблемы, связанные с эвтрофностью озер, особенно положительное значение приобретает то, что фосфаты в сточных водах легко поддаются контролю. Пока еще неясно – только ли с одними фосфатами связаны многие трудности, как им это приписывают, но это уже чисто теоретический вопрос. Само собой разумеется, нет надежды, что запасы пресной воды устоят перед напором гигантской населенности, если не сохранять их путем соответствующей обработки отходов. Человек не может "запретить" фосфор – он вынужден его использовать, но он может контролировать концентрацию его, когда это необходимо.

НЕОБХОДИМЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из всех отраслей науки, занимающихся фосфором, только химия имеет привилегию получать новые полезные продукты. Десять лет назад многочисленные научные институты во всем мире были заняты поиском новых областей мирного применения фосфора на благо человечества. В течение последних 10 лет в связи с мероприятиями по охране окружающей среды были прекращены исследования по фосфору в том виде, в каком они проводились 10 лет назад. Пока трудно хотя бы в первом приближении оценить значение этой трагической для человеческого будущего потери. Достаточно даже только просмотреть впечатляющий

список областей уникального применения фосфора, чтобы понять, какой урон нанесла потеря десяти лет исследований. Области деятельности человека, которые уже пострадали от этой потери: диагностика рака [19], предупреждение кариеса зубов и создание зубных паст [20], жаропрочные пропитки и огнетушители, питание, сельское хозяйство, пестициды, санитария и моющие средства, производство стекла, очистка воды, антикоррозионные средства и многие другие, в которых новые предложения даже не принимались к рассмотрению только потому, что это "продукты, содержащие фосфор".

Велись немногие исследования в поисках улучшения методов удаления фосфатов из отходов или анализа содержания фосфора в окружающей среде. Эти работы имеют исключительно важное значение, но они не разрешат многих будущих нужд, для удовлетворения которых необходимы непосредственные исследования новых областей применения.

Дело прогресса в области контроля за содержанием фосфора в окружающей среде также потерпело несвоевременные и критические удары. Отсутствие новых знаний о химии фосфора, безусловно, задержит, если не сделает невозможным, достижение желательного уровня контроля. Невероятно, чтобы такая потеря имела место в то время, когда миллионы людей голодают и средством к их выживанию считается именно фосфор [10]. Невероятно, чтобы такая потеря могла произойти, тогда как фосфор поддерживает жизнь. Невероятно, чтобы среди всех других важных проблем первостепенное значение придавалось докучливому расцвету водорослей. Наши озера и реки должны оберегаться, но делать это следует с осторожностью и изобретательностью.

Простой перечень необходимых в будущем данных и исследований довольно широк. Ниже перечислены лишь немногие отрасли и проблемы, но этот список содержит самое необходимое.

1. Неизвестна растворимость большинства орто- и полифосфатов многих тяжелых металлов. Количественное изучение нескольких систем обнаруживает очень низкую растворимость фосфатов тяжелых металлов, а качественные наблюдения показывают, что большинство из них, если не все, имеет ничтожную растворимость. Следует развивать количественные исследования, так как эти данные необходимы для суждения о поведении фосфатов и тяжелых металлов на очистных сооружениях, в канализационных системах, реках и озерах.

2. Необходимы дополнительные данные о влиянии фосфора на скорость обработки отходов на очистных предприятиях. Каково влияние фосфоров в повышении биологических потребностей? Обеспечивают ли свободная кислородная аэрация и избыток фосфора сокращение

времени, необходимого для обработки нечистот? Есть ли разница в скорости осаждения и качестве шлама между сточными отходами, содержащими только органические или только неорганические соединения фосфора?

3. На обычном очистном заводе из отходов удаляется примерно 30% фосфора, но фосфор из разных источников имеет разные свойства. Какая часть фосфора, находимого в стоках, действительно обязана своим происхождением моющим средствам?

4. Если приток фосфора к очистному предприятию увеличивается или уменьшается на 10, 50 или 75%, насколько понижается или возрастает выход фосфатов?

5. Если удалить фосфаты из моющих средств, станет ли безопасным продолжительное сбрасывание таких, только частично обработанных отходов в озера и реки? Это кажется нелогичным. Как правило, ученые согласны, что если озеру угрожает избыточное накопление фосфора, то удаление только фосфора из моющих веществ ничего не дает.

6. Каков оптимальный уровень концентрации фосфора в озерах? Отличается ли эта концентрация от той, при которой не наблюдается расцвет водорослей?

7. Меняется ли уровень оптимальной концентрации от озера к озеру?

8. Зависит ли оптимальный уровень от специфики использования озера? Например, нуждается ли рыбный водоем в большей концентрации фосфора, чем судоходный или курортный? Необходима карта детального районирования, чтобы обеспечить рациональное использование озер по назначению.

9. Может ли процветать рыба в озере при дефиците фосфора? Некоторые исследования показывают, что для поддержания жизни 400 г рыбы требуется 16 кг фитопланктона [21].

10. Возможно ли разработать надежные методы предсказания объема выноса фосфора из почвы? Уже имеется немного данных, и измеренные значения колеблются приблизительно от 0 до 2 т фосфора с 1 км^2 (11 тыс. фунтов с 1 квадратной мили) [9].

11. Полифосфаты такого типа, какие содержатся в моющих средствах, предотвращают рост кальциевой и магниевой накипи в котлах, водяных нагревателях и песчаных фильтрах для воды. Будет ли расти накипь в сточных трубах так же, как в котлах, и увеличится ли стоимость ремонта канализационных линий, если фосфаты в моющих средствах заменить содой или мылом? Фосфаты в отходах человечества являются скрепляющим или дефлоккулирующим компонентом.

12. Имеют ли благотворное значение сине-зеленые водоросли в озере?

13. Каков источник фосфора, способствующего расцвету водорослей в реках Скалистых гор на больших высотах? Такому расцвету там не способствуют ни сточные воды, ни возделанные земли, ни моющие средства.

14. Изучение образцов из скважин, полученных Геологической службой Огайо с глубины 9 м, показало, что содержание фосфора в осадках озера Эри было весьма значительным и оставалось довольно постоянным на протяжении по крайней мере последних нескольких тысяч лет. Нельзя ли получить образцы с больших глубин, чтобы лучше понять историю озер?

15. Какую роль играет фосфор в осаждении коллоидных глин в озерах?

16. Ощущается насущная необходимость в улучшении аналитических методов. Крайне необходимы методы непрерывного контроля и записи общего содержания фосфора в озерах в зависимости от глубины?

Должны быть начаты новые широкие исследования. Проблемы окружающей среды в ближайшие 50 лет нельзя разрешить законодательным путем, так же как нельзя анулировать или объявить неконституционными законы природы. Поведение фосфора в окружающей среде подчиняется только естественным законам. Контроль концентрации фосфора в природных водоемах следует начинать с изучения именно этих законов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает свою признательность д-ру Крачфилду за большую помощь, оказанную при работе над рукописью, и рекомендации по ее дополнению или сокращению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hem J.D.*, U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1473, U.S. Printing Office, Washington D.C., 1959.
1a. Revised edition of Water Supply Paper 1473, 1970.
2. *Chandler D.C.*, *Weeks O.B.*, Ecol. Monogr., **15**, 473, 1942.
3. Federal Water Pollution Control Administration, Lake Erie Surveillance Data Summary, U.S. Department of the Interior, 1968.
4. *Lange W*, Water Res., **5**, 1031, 1971.
5. *Rankama K.R.*, *Sahama Th.G.*, Geochemistry, The University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1949.
6. Federal Water Pollution Control Administration, Lake Erie Report, U.S. Department of the Interior, 1968.
7. *Curl H.*, Limnol. Oceanogr., **4**, 66, 1959.
8. Department of Health, Education and Welfare, Inventory of Municipal Waste Facilities, Publication 1065, 1962.

9. *Lunin J.*, Advances in Environmental Science and Technology, *Pitts J.N., Metcalf R.L., Eds.*, Interscience, New York, 1971.
10. *Sauchelli V.*, Phosphorus In Agriculture, The Davidson Chemical Corporation, Baltimore, Maryland, 1951.
11. Federal Water Pollution Control Administration, The Lake Erie South Shore Tributary Loading Data Summary, 1967.
12. *Reid G.K.*, Ecology of Inland Waters and Estuaries, Reinhold, New York, 187, 1961.
13. American Encyclopedia, **27**, American Corporation, New York. 1956.
14. *Sosa-Bourdourl C.*, C.R., **217**, 617, 1943.
15. *Fribas F., Sagnomsky H.*, Biol. Zent., **66**, 129, 1947.
16. *Steiner M.*, Biol. Zent., **67**, 84, 1948.
17. *Clarke F.W.*, The Data of Ceochemistry, U.S. Geological Survey Bulletin 770, Washington, D.C., 1924.
18. *Mattingly G.E.G., Talibudeen O.*, Topics in Phosphorus Chemistry, **4**, *Grayson M., Griffith E.H., Eds.*, Interscience, New York, 1967.
19. *Subramanian G., McAfee J.G.*, Radiology, **99**, 192, 1971.
20. *Nizel A.E., Harris R.S.*, J. Dent. Res., **43**, 1123, 1964.
21. *Juday C.*, Trans. Wis. Acad., **29**, 1, 1942.
22. Environmental Protection Agency, Agricultural Pollution of the Great Lakes Bsasin, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1971.
23. *Van Wazer J.R., Ohashi S.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1010, 1958.

ПОСЛЕДНЯЯ СТРАНИЦА

Эта книга посвящена всем ученым, молодым и старым, которые не принимают предположения за факты и прилагают усилия выявить различия между ними. Эта книга посвящена вам — тем, кто прочел ее до последней страницы

Э. Дж. Гриффит

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию 5
Предисловие 9
От редакторов 11
1. К.В. Мур. Фосфор в метеоритах и лунных образцах. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 13
2. В.Е. Маккелви. Распространенность и распределение фосфора в литосфере. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 24
3. З.С. Альтшулер. Выветривание месторождений фосфатов — аспекты геохимии и среды. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 47
4. Г.Д. Эмих. Промышленные месторождения фосфатов. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 117
5. Р.А. Гулбрандсен, Ч.Е. Роберсон. Неорганический фосфор в морской воде. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 141
6. Д.Дж. Фишер. Геохимия минералов, содержащих фосфор. *Перевод В.С. Красновой* 165
7. Д.Дж. Фишер. Определение минералов фосфора. *Перевод В.С. Красновой* 179
8. Дж.Р. Ван-Везер. Соединения фосфора. *Перевод Е.М. Богомоловой* 195
9. Ф. Хулер. Происхождение и судьба органических соединений фосфора в водных системах. *Перевод Е.М. Богомоловой* . . 204
10. У.И. Браун. Растворимость фосфатов и других умеренно растворимых соединений. *Перевод Л.П. Орловой* 232
11. К.И. Шен, Ф.У. Морган. Гидролиз соединений фосфора. *Перевод Л.П. Орловой* 273
12. А.Ф. Керст. Константы диссоциации фосфорсодержащих хелатообразующих агентов. *Перевод Л.П. Орловой* 297
13. Дж.У. Лайонз. Распределение полифосфатных дефлокулянтов в водных суспензиях неорганических твердых веществ. *Перевод Л.П. Орловой* 313
14. Дж.Е. Харвуд, У.Х. Дж. Хаттинг. Колориметрические методы определения низких концентраций фосфора в воде. *Перевод Л.П. Орловой* 320

15. Сигеру Охаши. Хроматографический анализ оксокислот фосфора. *Перевод Л.П. Орловой* 334
16. Т.П. Уэйли, Л.У. Феррара. Весовой анализ фосфорных соединений. *Перевод Л.П. Орловой* 345
17. Дж. Ф. Мак-Каплоу. pH-Титрование фосфорсодержащих соединений. *Перевод Л.П. Орловой* 360
18. Э.Ф. Кэлбл. Спектрометрические методы определения фосфора и его соединений. *Перевод Л.П. Орловой* 374
19. Э.Ф. Кэлбл. Газохроматографические детекторы для анализа фосфора и его соединений. *Перевод Л.П. Орловой* 385
20. У. Чемберлен, Дж. Шапиро. Критика работ по измерению содержания фосфатов в естественных водоемах. *Перевод Л.П. Орловой* 388
21. Р.А. Кимерл, У. Рори. Методы определения низких содержаний фосфора. *Перевод Л.П. Орловой* 401
22. А.Т. Ягендорф. Роль фосфатов в фотосинтезе. *Перевод Л.П. Орловой* 415
23. Л.Г. Шарпф. Превращения природных фосфорорганических соединений в окружающей среде. *Перевод Л.П. Орловой* . . . 428
24. Л. Мэчлин. Фосфор в питании человека. *Перевод Л.П. Орловой* . 450
25. Д. Мак-Коннелл. Биоминералогия фосфатов и физиологическая минерализация. *Перевод Е.М. Богомоловой* 462
26. Дж. О'Келли. Фосфорное питание водорослей. *Перевод Е.М. Богомоловой* 482
27. П. Ходсон. Значение фосфора для бактерий и вирусов. *Перевод Е.М. Богомоловой* 490
28. Дж. Федер. Фосфатазы. *Перевод Е.М. Богомоловой* 516
29. Г.Л. Голтерман. Вертикальные движения фосфата в пресных водах. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 552
30. Ф.Х. Риглер. Динамическая точка зрения на фосфорный цикл в озерах. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 586
31. П.Р. Хесс. Фосфор в озерных осадках. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 625
32. Ю.А. Томас. Фосфор и эвтрофикация. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 638
33. И. Маккентун. Эвтрофикация и биологические сообщества. *Перевод Ю.Т. Сухорукова* 666
34. К. Сойер. Фосфор и экология. *Перевод Е.М. Богомоловой* . . . 688
35. Дж.Б. Несбитт. Фосфор и обработка сточных вод. *Перевод Е.М. Богомоловой* 706
36. Э.Д. Джонс III. Роль фосфора в экономике США. *Перевод В.С. Красновой* 728
37. Э.Дж. Гриффит. Фосфор в окружающей среде (послесловие редактора). *Перевод В.С. Красновой* 744