

УДК 556.114:556.531(282.247.322)

*П. Н. Линник, В. А. Жежеря, И. Б. Зубенко***СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ РЕК БАСЕЙНА ПРИПЯТИ**

Приведены результаты исследований ряда металлов (Al, Mn, Cu и Cr) в воде рек бассейна Припяти, отличающихся повышенным содержанием гумусовых веществ (ГВ). В наибольших концентрациях обнаружен Al(III), затем идет марганец, медь и хром. Рассмотрено соотношение взвешенных и растворенных форм исследованных металлов. Показано, что взвешенная форма миграции свойственна алюминию и хрому. Значительная часть марганца обнаружена в растворенном состоянии, что обусловлено его связыванием в комплексы с ГВ. Для меди характерна в основном растворенная форма. В реках с наибольшим содержанием ГВ обнаружены достаточно высокие концентрации растворенного алюминия, нередко преобладающего над взвешенной формой. Основную роль в комплексообразовании играют ГВ, вследствие чего доминируют анионные комплексы металлов. Среди последних преобладают соединения с молекулярной массой  $\leq 2,0$  кДа.

**Ключевые слова:** металлы, формы миграции, реки бассейна Припяти, гумусовые вещества, комплексы металлов, молекулярно-массовое распределение.

Большая часть бассейна р. Припяти находится в зоне Полесья. На формирование гидрохимического режима рек этого бассейна и самой р. Припяти в целом и органических веществ в частности влияет множество факторов, среди которых наибольшее значение имеют поверхностный сток с болот, почв и лесного покрова, сток притоков, а также органические вещества донных отложений. Поверхностный сток играет весьма существенную роль, так как с ним во время весеннего половодья и дождей поступает большое количество гумусовых веществ (ГВ) с заболоченной площади водосбора [2, 4, 9, 18, 31]. Так, во время весеннего половодья в воде Припяти содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) повышается примерно на треть по сравнению с его содержанием в период, предшествующий половодью [18].

В зависимости от содержания органических веществ и цветности воды притоки Припяти можно разделить на две группы, к первой из которых относятся реки Уборть, Ствига, Словечна, Льва, а ко второй — реки Случ, Стырь, Стоход, Горынь, Уж и другие. По данным Ю. Г. Майстренко [18], содержание  $C_{орг}$  в притоках первой группы меняется в пределах 14,0—

© Линник П. Н., Жежеря В. А., Зубенко И. Б., 2011

26,8 мг/дм<sup>3</sup> в нефильтованной и 13,4—17,2 мг/дм<sup>3</sup> в фильтрованной воде, а цветность воды составляет 120—200° платинокобальтовой шкалы. Притоки второй группы характеризуются меньшими величинами концентрации  $C_{\text{орг}}$  — 9,0—10,2 мг/дм<sup>3</sup>.

В реках бассейна Припяти с большим содержанием  $C_{\text{орг}}$  газовый режим ухудшается и может быть неблагоприятным для водных организмов. Это обусловлено тем, что ГВ, доминирующие в составе растворенных органических веществ (РОВ), требуют дополнительных расходов кислорода на их окисление [5]. К тому же известно, что повышение цветности воды, как опосредованного показателя содержания в ней ГВ, неблагоприятно отражается на развитии и функционировании фитопланктона, а это также не способствует повышению концентрации растворенного в воде кислорода [8].

Поверхностный сток, зависящий от водности года, оказывает существенное влияние на динамику содержания органических веществ в воде Припяти и ее притоков, часто определяя их количественный и качественный состав.

Повышенное содержание органических веществ в воде рек бассейна Припяти влияет не только на формирование их гидрохимического режима, но и на состояние водной среды, а также в значительной степени определяет пути миграции металлов как одной из важных групп химического состава поверхностных вод. Известно, что ГВ активно связывают ионы металлов в комплексы, благодаря чему происходит их стабилизация в растворенном состоянии [17, 19, 20, 32, 34]. Комплексообразование с участием ГВ рассматривается как важный процесс, способствующий снижению токсичности металлов для гидробионтов [17, 20].

Исследования металлов в реках бассейна Припяти ограничиваются, как правило, определением их общего содержания в воде. Практически отсутствуют данные о влиянии ГВ как доминирующей группы РОВ на их состояние и миграционную способность, хотя такие данные весьма важны для понимания путей миграции металлов и их распределения между абиотическими компонентами, а также для оценки их потенциальной токсичности для живых организмов.

В настоящей работе приведены данные о содержании ряда металлов (Al, Mn, Cu, Cr) в воде р. Припяти и ее притоков, рассмотрены их формы миграции во взаимосвязи с цветностью воды как важным показателем содержания ГВ.

**Материал и методика исследований.** Пробы воды отбирали с поверхностного горизонта (~ 0,5 м) и доставляли в лабораторию для дальнейшего исследования. Величину рН воды измеряли с помощью рН-метра рН-150МИ (РФ). Взвешенную форму металлов отделяли от растворенной путем мембранной фильтрации проб воды с использованием мембранных фильтров «Synproг» (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Массу взвешенных веществ определяли по разности между массой фильтра со взвесью и массой самого фильтра, высушенных при комнатной температуре. Содержание металлов в

составе взвешенных веществ определяли после «мокрого» сжигания фильтров со взвесью в смеси концентрированных серной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и азотной ( $\text{HNO}_3$ ) кислот квалификации «х. ч.» [1].

В фильтраатах проб измеряли цветность воды по хромово-кобальтовой шкале как опосредованный показатель содержания ГВ [22]. Концентрацию растворенных металлов определяли до и после облучения проб воды УФ-светом. Прямое определение металлов в воде без какой-либо ее пробоподготовки позволяет установить содержание так называемых свободных (гидратированных) ионов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), либо лабильной фракции ( $\text{Al(III)}$ ), и их долю в общем содержании растворенной формы. Для  $\text{Cr(III)}$  подобное исследование не проводилось из-за методических трудностей [16]. Содержание растворенной формы металлов определяли после полного фотохимического окисления РОВ. Для этого аликвоты фильтрованной воды (25—30 см<sup>3</sup>) помещали в кварцевые стаканы, добавляли по несколько капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для создания pH 1,0—1,5 и 30%-ного раствора перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и облучали УФ-светом на протяжении 2,5 ч. В течение одного приема облучается 8—10 проб воды.

Для изучения распределения металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы использовали метод ионообменной хроматографии [28]. Фильтрованную природную воду последовательно пропускали через стеклянные колонки, заполненные целлюлозными ионитами (ДЭАЭ- и КМ-целлюлоза), и выделяли три группы РОВ: кислотную, основную и нейтральную. Первая из них содержала преимущественно ГВ, вторая — главным образом белковоподобные соединения, а третья — в основном углеводы. Кислотная и основная группы РОВ в процессе разделения и выделения на таких колонках концентрировались в 25—50 раз, а нейтральную группу РОВ концентрировали примерно в 10 раз путем вымораживания. В полученных фракциях определяли содержание металлов после фотохимического окисления содержащихся органических соединений. Наличие металлов в них свидетельствовало об их связывании органическими веществами упомянутых групп.

Кроме того, методом гель-хроматографии исследовалось молекулярно-массовое распределение комплексов металлов с РОВ кислотной группы (анионные комплексные соединения), поскольку они доминировали в общем балансе. Использовали стеклянную колонку, заполненную TSK-гелем Тоуорепарл HW-50F (Япония) и предварительно откалиброванную с помощью растворов глюкозы и полиэтиленгликолей с известной молекулярной массой (0,18, 1,0, 2,0, 15,0 и 20,0 кДа).

Концентрацию металлов непосредственно в пробах природной воды, а также в отдельных фракциях, выделенных путем мембранной фильтрации, ионообменной и гель-хроматографии, определяли с помощью методик хемилюминесцентного анализа ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) и фотометрически с использованием реагента хромазуrola S ( $\text{Al(III)}$ ) [16, 21, 27].

### Результаты исследований и их обсуждение

Из исследованных нами металлов (Al, Mn, Cu, Cr) в наибольших концентрациях обнаружен алюминий (таблица). Содержание марганца ниже, а меди и хрома намного ниже, чем алюминия, и величины их концентрации примерно соизмеримы. Важно также отметить, что летом содержание алюминия и марганца было заметно выше, чем осенью, чего нельзя сказать о меди и хrome. Их концентрации мало отличались в эти периоды. Ниже мы попытаемся рассмотреть причины этого явления.

Соотношение взвешенной и растворенной форм металлов характеризуется существенным различием (рис. 1). Хром и алюминий обнаружены в основном в составе взвешенных веществ, медь — в виде растворенных соединений, а марганец преобладал как в растворенном (июнь), так и во взвешенном (сентябрь) состоянии, что, в общем, характерно для этого металла в зависимости от условий водной среды.

Доминирование взвешенной формы Al(III) не противоречит многочисленным данным о его миграции в речных водах во взвешенном состоянии и выносе крупными реками мира главным образом в составе взвешенных веществ [3, 30]. Концентрация  $Al_{взв}$  повышается с увеличением массы взвешенных веществ (рис. 2), так как Al(III) входит в состав многочисленных минералов и глин. В речных водах преобладает взвесь минерального характера, и увеличение ее количества сопровождается обычно возрастанием как абсолютного, так и относительного содержания алюминия, находящегося во взвешенных частицах. ГВ частично сорбируются взвесью, поэтому ее поверхность покрывается тонким слоем этих кислот, за счет чего повышается сорбционная способность взвешенных частиц по отношению ко многим металлам.

В то же время в воде некоторых рек бассейна Припяти (Ствига, Льва, Уборть, Словечна) содержание растворенного алюминия оказалось также достаточно высоким, что обусловлено комплексобразованием. В этих реках содержание  $Al_{раств}$  достигало 60—80% общей его концентрации в воде (см. рис. 1).

Как известно, марганец мигрирует в поверхностных водах в основном во взвешенном состоянии [5, 17]. Однако в реках бассейна Припяти значительная его часть была обнаружена в растворенной форме (см. табл.). Особенно это проявилось в июне, когда содержание ГВ было большим, чем в сентябре, о чем можно судить, исходя из данных о цветности воды. Этот показатель в значительной степени отражает содержание ГВ в воде, в чем можно убедиться на примере самой р. Припяти и ее притоков (рис. 3) [18]. Отношение цветности к органическому углероду ( $Цв. : C_{орг}$ ) в некоторых озерных водах меняется в довольно широком интервале величин — от 1 до 12,5 [29]. В реках бассейна Припяти этот показатель находится в пределах 3,0—9,0 [18]. Часто принимается, что 1 мг  $C_{орг}$  ГВ повышает цветность воды в среднем на 5° Pt-Co-шкалы. Расчеты отношения  $Цв. : C_{орг}$  для исследованных рек бассейна Припяти летом и осенью 2010 г. показали, что оно меняется от 2,0 до

**Общее содержание металлов и их отдельных форм в воде рек бассейна Припяти, мкг/дм<sup>3</sup> (2010 г.)**

Объекты исследования	Июнь			Сентябрь		
	Ме <sub>общ</sub>	Ме <sub>взв</sub>	Ме <sub>раств</sub>	Ме <sub>общ</sub>	Ме <sub>взв</sub>	Ме <sub>раств</sub>
Алюминий (III)						
р. Словечна	376,6	196,6	180,0	79,4	48,4	31,0
р. Уборть	531,9	263,9	268,0	117,6	46,6	71,0
р. Ствига	681,3	101,3	580,0	326,0	125,0	201,0
р. Льва	619,6	351,6	268,0	171,2	56,2	115,0
р. Горынь	852,7	802,7	50,0	832,0	712,0	120,0
р. Стырь	279,0	189,0	90,0	396,8	295,8	101,0
р. Простырь	896,8	856,8	40,0	465,8	410,8	55,0
р. Стоход	119,2	79,2	40,0	111,0	22,0	89,0
р. Припять (с. Сенчинцы)	76,7	36,7	40,0	106,1	76,1	30,0
Канал Хабарище	136,0	119,0	17,0	20,1	8,1	12,0
Марганец (II)*						
р. Словечна	99,5	24,6	74,9	31,0	13,3	17,7
р. Уборть	102,5	27,5	75,0	47,7	27,5	20,2
р. Ствига	112,5	5,5	107,0	42,0	10,0	32,0
р. Льва	163,4	13,4	150,0	52,0	9,7	42,3
р. Горынь	131,0	11,0	120,0	30,3	14,3	16,0
р. Стырь	117,5	17,7	99,8	25,0	10,8	14,2
р. Простырь	97,6	22,8	74,8	29,6	14,6	15,0
р. Стоход	58,0	19,6	38,4	28,3	13,0	15,3
р. Припять (с. Сенчинцы)	50,8	20,8	30,0	23,3	14,3	9,0
Канал Хабарище	31,8	13,8	18,0	10,7	2,5	8,2
Медь (II)						
р. Словечна	19,5	2,5	17,0	17,0	3,2	13,8
р. Уборть	23,6	9,3	14,3	7,8	2,3	5,5
р. Ствига	12,1	2,1	10,0	15,6	4,7	10,9
р. Льва	21,0	8,2	12,8	11,6	3,2	8,4
р. Горынь	21,5	6,0	15,5	12,1	2,4	9,7
р. Стырь	15,0	4,0	11,0	18,9	3,6	15,3
р. Простырь	20,5	11,0	9,5	5,5	1,3	4,2
р. Стоход	14,6	3,2	11,4	8,1	2,5	5,6

Продолжение табл.

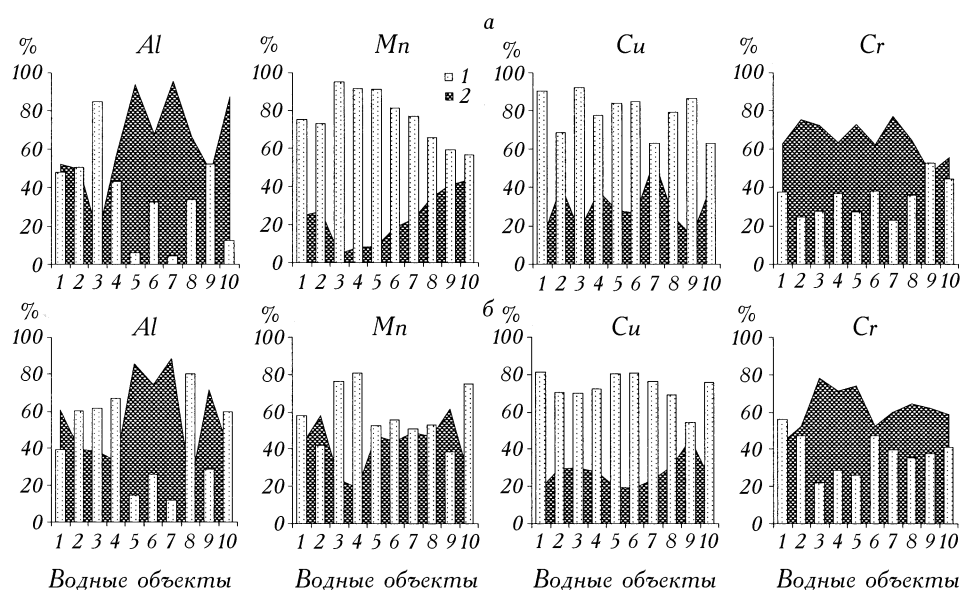
Объекты исследования	Июнь			Сентябрь		
	Me <sub>общ</sub>	Me <sub>взв</sub>	Me <sub>раств</sub>	Me <sub>общ</sub>	Me <sub>взв</sub>	Me <sub>раств</sub>
р. Припять (с. Сенчинцы)	12,3	1,8	10,5	7,9	3,6	4,3
Канал Хабарище	18,5	7,5	11,0	7,4	1,8	5,6
Хром (III)**						
р. Словечна	14,6	9,1	5,5	11,0	4,8	6,2
р. Уборть	20,8	15,6	5,2	11,7	6,2	5,5
р. Ствига	22,5	16,3	6,2	17,3	13,4	3,9
р. Льва	20,5	13,0	7,5	17,5	12,5	5,0
р. Горынь	20,7	15,1	5,6	17,3	10,3	7,0
р. Стырь	9,9	6,1	3,8	10,0	5,3	4,7
р. Простырь	20,1	15,5	4,6	14,4	8,7	5,7
р. Стоход	11,3	7,3	4,0	15,6	10,1	5,5
р. Припять (с. Сенчинцы)	7,6	3,6	4,0	14,0	8,8	5,2
Канал Хабарище	15,6	8,8	6,8	12,2	7,2	5,0

П р и м е ч а н и е. Me<sub>общ</sub>, Me<sub>взв</sub>, и Me<sub>раств</sub> — соответственно общее содержание металлов и их отдельных форм (взвешенная и растворенная); \* в составе взвешенной формы степень окисления марганца может быть также +4; \*\* существование хрома в виде Cr(VI) маловероятно из-за его восстановления до Cr(III) ГВ, а возможно и другими соединениями.

5,8, составляя в среднем 3,6. Содержание C<sub>орг</sub> в составе ГВ рассчитывали, исходя из общепринятого 50%-ного его содержания.

Содержание растворенной формы марганца характеризуется, как правило, небольшими величинами, за исключением экстремальных ситуаций, когда в водоемах формируются анаэробные условия и концентрация этого металла в растворенном виде достигает сотен микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>. В нашем случае концентрация растворенного марганца оказалась достаточно высокой. К тому же он большей частью находился в растворенном состоянии, что объясняется связыванием в комплексы с ГВ. Хотя известно, что этот металл образует с органическими веществами поверхностных вод малоустойчивые соединения.

В соотношении взвешенной и растворенной форм меди не обнаружено существенных различий в период проведения исследований. Преимущественная миграция в растворенном виде характерна для этого металла и в других исследованных водных объектах [10, 11, 13]. В то же время хром преобладал в составе взвешенной формы (в среднем около 70%), хотя он довольно активно связывается в комплексы с теми же ГВ. Причем и летом, и осенью доля взвешенного хрома была почти одинаковой. Такое распределение хрома между взвешенной и растворенной формами оказалось несколько не-



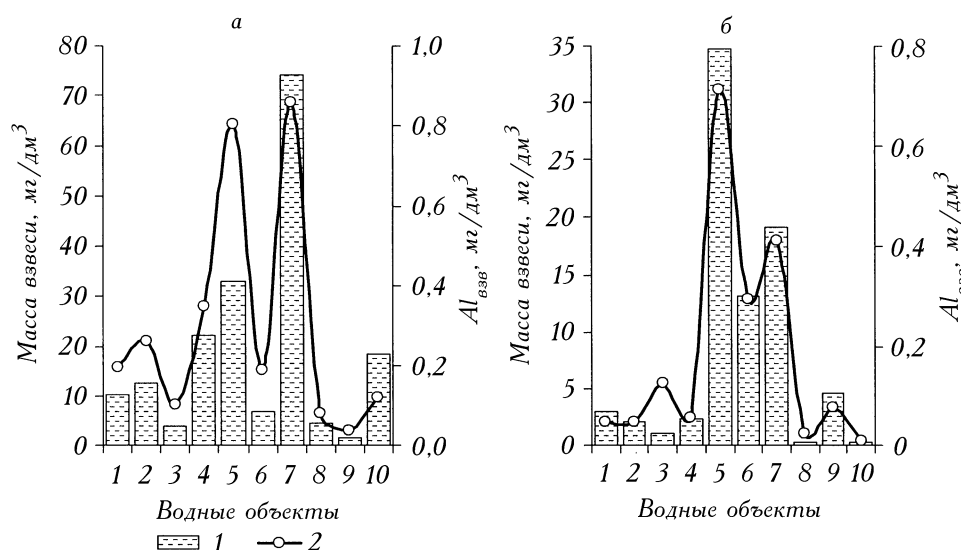
1. Соотношение растворенной (1) и взвешенной (2) форм металлов в воде рек бассейна Припяти в июне (а) и сентябре (б) 2010 г. Здесь и на рис. 2, 3 (б, в), 4, 5, 6 и 7 водные объекты расположены в такой же последовательности, как и в таблице.

жиданным и труднообъяснимым. Не исключено, что его доминирование в составе взвесей отчасти может быть обусловлено связыванием ГВ, находящимися на поверхности взвешенных частиц.

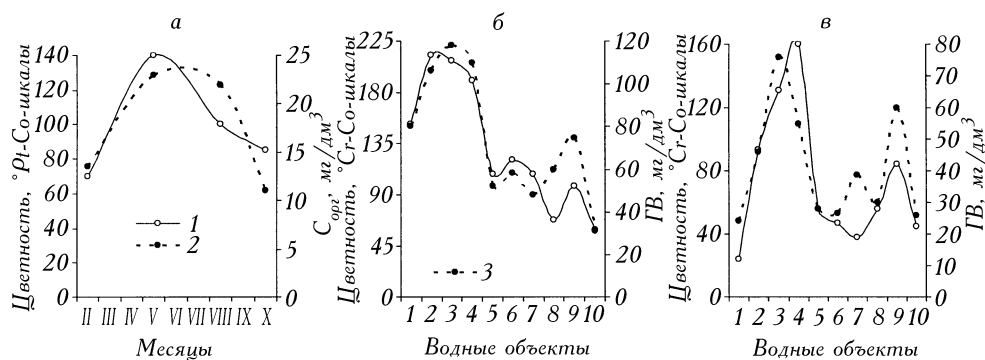
О важной роли ГВ в связывании ионов металлов в комплексы и их нахождении в растворенном состоянии в реках бассейна Припяти можно судить, исходя из данных о взаимосвязи между растворенной формой металлов и цветностью воды. С возрастанием цветности воды в ней повышается концентрация растворенных форм металлов, особенно алюминия и марганца (рис. 4). Для хрома и меди подобная взаимосвязь оказалась менее выраженной, по-видимому, из-за невысокого их содержания в воде рек исследуемого региона (рис. 5). Концентрации этих металлов в растворенном виде намного ниже, чем содержание алюминия и марганца. Поэтому трудно установить четкую зависимость между цветностью воды и концентрацией их растворенной формы. К тому же не исключено, что с ГВ связывались в первую очередь ионы железа (III) и алюминия (III), а Cr(III) и Cu(II) мало конкурировали за связывающие центры при столь низком их содержании в воде.

Повышенное содержание растворенных металлов в воде некоторых рек бассейна Припяти мы связываем не только с увеличением цветности воды в них, а соответственно и концентрации ГВ, но и со снижением величины pH, так как эти характеристики тесным образом связаны между собой. Увеличение цветности воды неминуемо сопровождается снижением pH (рис. 6), так как ГВ обладают кислотными свойствами.

Снижение pH воды — это один из весомых факторов повышения миграционной способности металлов в системе «донные отложения — вода». Ре-

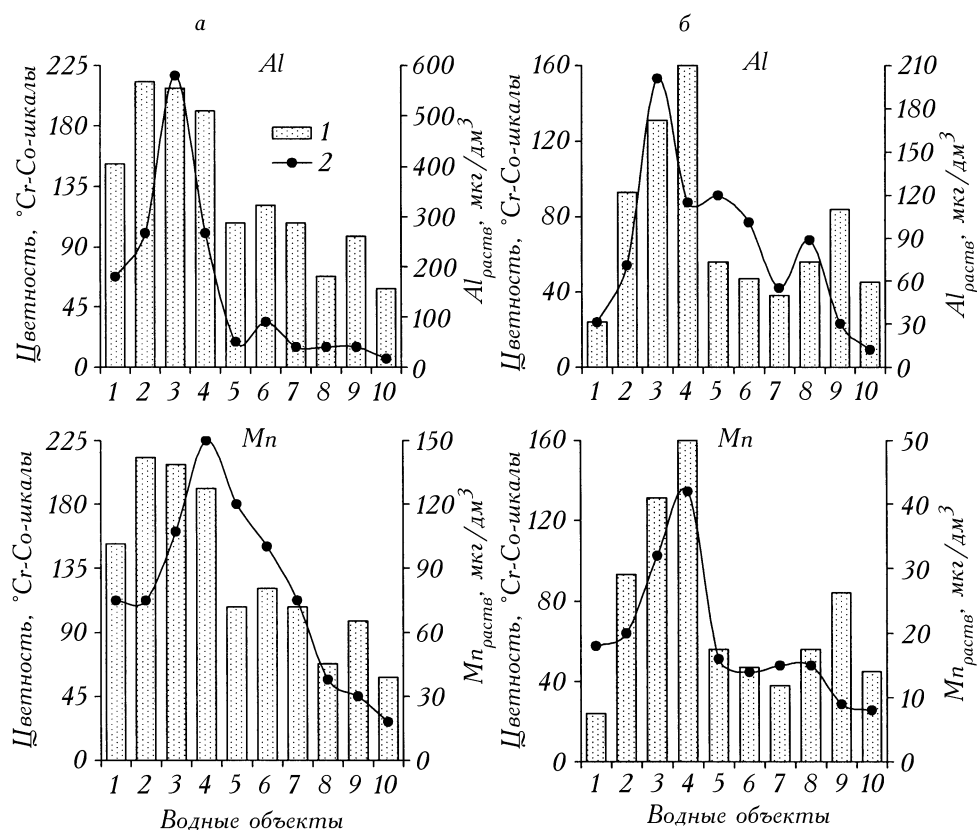


2. Содержание взвешенных веществ (1) и алюминия в составе взвесей (2) в реках бассейна Припяти летом (а) и осенью (б) 2010 г.



3. Цветность воды (1) и содержание С<sub>орг.</sub> (2) и ГВ (3) в воде р. Припяти (а) и ее притоков (б, в). Данные о средних величинах цветности воды р. Припяти и содержания в ней С<sub>орг.</sub> (а) в различные сезоны года взяты из работы [18], а концентрации ГВ в воде рек бассейна Припяти летом и осенью 2010 г. — из работы [24].

зультаты ранее проведенных экспериментальных исследований показали, что миграция металлов из донных отложений существенно повышается при их контакте с подкисленной природной водой [6, 15]. Прежде всего это касается Al(III), концентрация которого в воде экспериментальных систем при рН ≈ 6,0 увеличилась примерно в 11 раз по сравнению с его содержанием в исходной природной воде при отсутствии ее контакта с донными отложениями. Добавки фульвокислот к природной воде, взаимодействующей с донными отложениями, способствовали некоторому усилению миграции Al(III) из донных отложений. Однако воздействие этого фактора не было столь ощутимым по сравнению со снижением величины рН. Возможно, это связано с тем, что комплексообразование Al(III) с ГВ наиболее активно происхо-

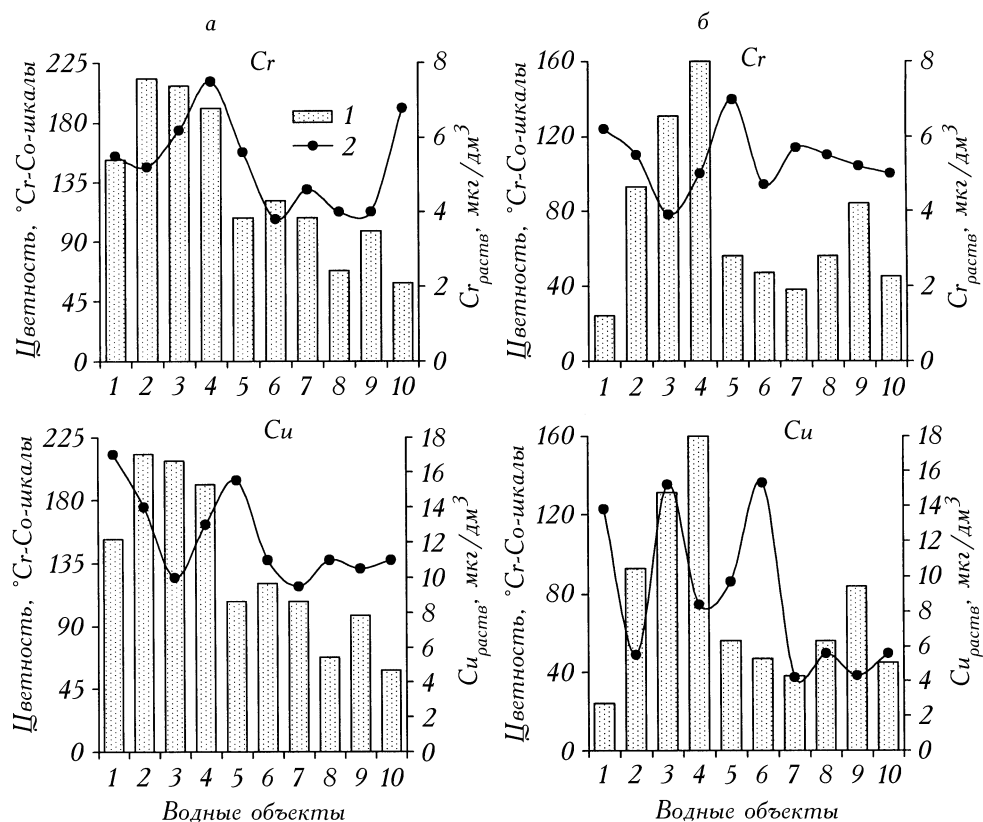


4. Цветность воды рек бассейна Припяти (1) и содержание в них растворенных форм алюминия и марганца (2) в июне (а) и сентябре (б) 2010 г.

дит в слабокислой среде (рН 4,0—6,0), что было нами установлено экспериментально [14]. Известно также, что активная миграция марганца из донных отложений происходит в условиях формирования продолжительного дефицита кислорода в придонном слое воды. Однако интенсификация обменного процесса наблюдается при одновременном воздействии дефицита  $O_2$  и снижения величины рН [5, 12].

Влияние рН воды на миграцию меди и хрома проявляется, по-видимому, в меньшей степени, чем на другие металлы. Не исключено, что в таких условиях из донных отложений весьма активно мигрирует железо, о чем можно судить на основе экспериментальных данных.

При исследовании растворенных форм металлов важно определить содержание так называемой лабильной формы как потенциально токсичной для гидробионтов. Лабильная форма включает в себя свободные (гидратированные) ионы металлов и ту их часть, которая образует с органическими лигандами слабopочные комплексы, способные диссоциировать в процессе анализа вследствие нарушения равновесного состояния. В случае алюминия под лабильной фракцией подразумевается та часть связанного в комплексы

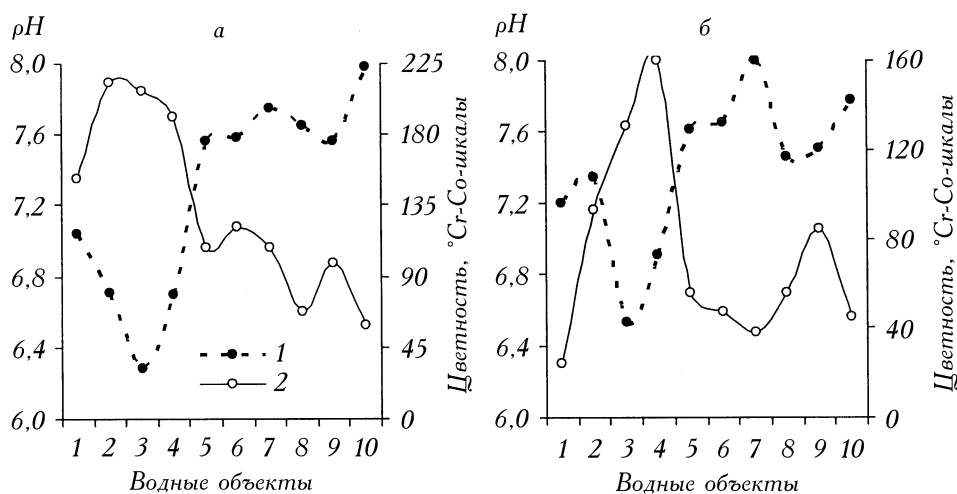


5. Цветность воды рек бассейна Припяти (1) и содержание в них растворенных форм хрома и меди (2) в июне (а) и сентябре (б) 2010 г.

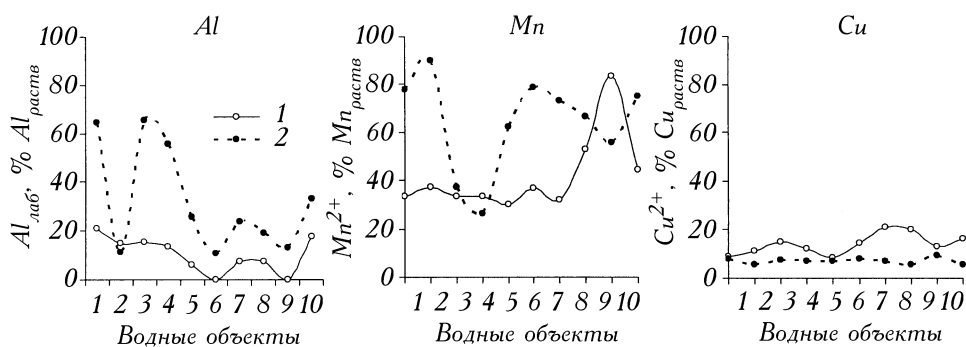
металла, которая образует менее прочные соединения с органическими лигандами природных вод, чем комплекс  $\text{Al(III)}$  с хромазуолом S — реагентом, используемым в методике определения содержания алюминия.

Летом концентрация лабильной фракции алюминия была незначительной и в редких случаях превышала 20% (рис. 7). Осенью она достигала более 60%, причем в тех реках, где летом содержалось больше ГВ. По-видимому, произошло не только снижение концентрации последних, но и изменение их компонентного состава. Можно предположить, что осенью ГВ связывали  $\text{Al(III)}$  менее прочно, чем летом. Установить причину этого явления достаточно трудно, так как необходимы специальные исследования.

Относительное содержание свободных ионов марганца летом было ниже, чем осенью (по средним величинам — примерно в 1,5 раза) — соответственно 41,7 и 64,3 % (см. рис. 7). Характерно, что в июне оно было выше в тех речных водах, где концентрация ГВ была наименьшей (реки Стоход, Припять). Наибольшая степень закомплексованности марганца (почти 70%) наблюдается в реках с максимальным содержанием ГВ (см. рис. 7, кривая а). Это говорит о том, что марганец может находиться большей частью в свя-



6. Изменение рН воды (1) рек бассейна Припяти в зависимости от ее цветности (2) в июне (а) и сентябре (б) 2010 г.



7. Доля лабильной фракции металлов в воде рек бассейна Припяти в июне (1) и сентябре (2) 2010 г.

занном состоянии лишь в тех водах, где высоко содержание гумусовых кислот. В значительной степени это прослеживается и в каскаде днепровских водохранилищ. Наибольшая степень связывания ионов  $Mn(II)$ , достигающая 60%  $Mn_{раств}$ , характерна для Киевского водохранилища, отличающегося от других водохранилищ каскада более высокими концентрациями ГВ [11, 33]. Вниз по каскаду она существенно снижается и в замыкающем Каховском водохранилище не превышает 20—25%. Примерно такие же показатели наблюдаются и в водных объектах юга Украины. Осенью столь выраженной закономерности в степени закомплексованности  $Mn(II)$  в воде исследованных рек не наблюдалось, что обусловлено более низкими величинами концентрации ГВ (по данным о цветности воды). В целом, степень закомплексованности марганца в этот период менялась в пределах 10—74%, составляя в среднем около 36%. Следовательно, доля свободных ионов  $Mn^{2+}$  осенью существенно возрастает (от 26 до 90%) и повышается в среднем до 64,3% (см.

рис. 7). Достаточно низкая доля свободных ионов  $Mn^{2+}$  летом является убедительным подтверждением их связывания в комплексы с ГВ.

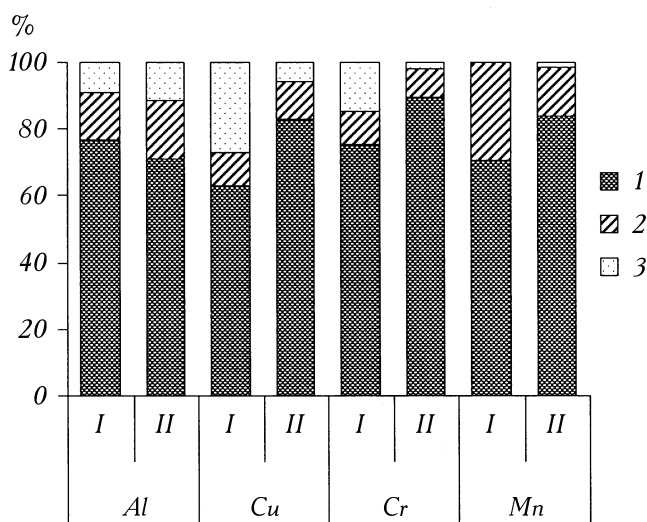
Для меди характерна высокая степень связывания в комплексы независимо от сезона года, а относительное содержание свободных ионов редко превышало 20% общей концентрации ее растворенных форм (см. рис. 7). Наблюдается это в реках с меньшим содержанием

ГВ. Причем летом доля свободных ионов  $Cu(II)$  была несколько выше, чем осенью, хотя в этот период концентрация ГВ была ниже, чем летом. По всей видимости, связывающая способность ГВ в различные сезоны года отличается.

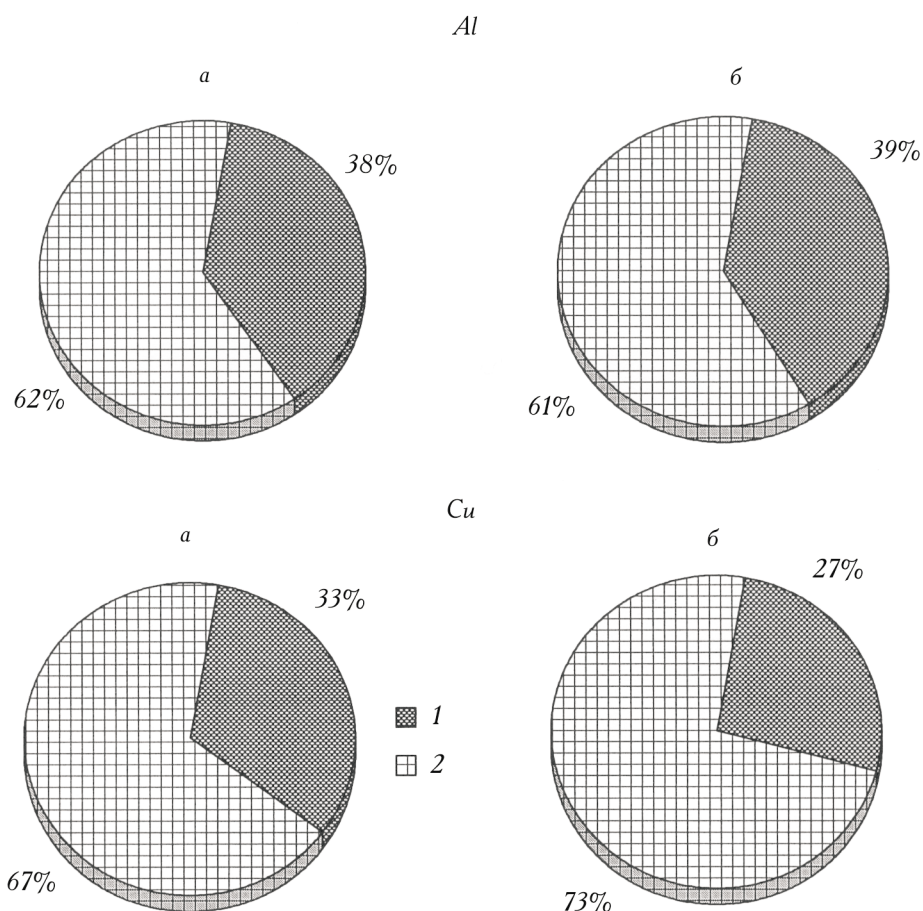
В этом контексте сказать что-либо о лабильной фракции  $Cr(III)$  не представляется возможным, поскольку такие исследования не проводились из-за методических трудностей ее определения хемилюминесцентным методом [16].

Результаты исследования распределения растворенных металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы свидетельствуют о преобладании анионных комплексов, доля которых составляет 63—90% (рис. 8). Таким образом, определяющую роль в комплексообразовании, как и следовало ожидать, играют ГВ как доминирующая группа РОВ в воде рек бассейна Припяти. Незначительная часть металлов обнаружена в составе катионных и нейтральных комплексов соответственно с белковоподобными веществами и углеводами. Если это касается марганца, то вряд ли для него характерны подобные комплексы. Вероятней всего, катионную группу составляют несвязанные в комплексы ионы  $Mn^{2+}$ , которые сорбировались на колонке с КМ-целлюлозой, поскольку они положительно заряжены.

Доминирование анионных комплексов хрома (III) свидетельствует об активном его связывании ГВ. Доля указанных комплексов достигает 75—90%, поэтому уже на основании этих данных можно утверждать, что для этого металла также характерна высокая степень комплексообразования.



8. Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде р. Ствига летом (I) и осенью (II) 2010 г.: 1 — анионные; 2 — катионные; 3 — нейтральные комплексы.



9. Распределение Al(III) и Cu(II) среди комплексных соединений с кислотной группой РОВ, имеющих различную молекулярную массу, в воде р. Ствиги летом (*a*) и осенью (*б*) 2010 г.: 1 и 2 — комплексные соединения металлов с молекулярной массой соответственно > 5,0 и < 2,0 кДа.

Преимущественное нахождение марганца в составе анионной группы РОВ в речных водах бассейна Припяти является весмым доказательством его связывания в комплексы с ГВ.

Если говорить об алюминии и меди, то эти металлы чаще всего обнаруживаются в поверхностных водах в виде анионных комплексных соединений [13, 14]. Повышенное содержание ГВ в реках бассейна Припяти предопределяет их нахождение в составе комплексов с ГВ. По-видимому, упомянутые комплексы Al(III) и Cu(II) формируются еще в болотных водах Полесья и попадают в реки с водным потоком в периоды весеннего половодья и обильных дождей.

Среди анионных комплексов металлов в воде рек бассейна Припяти доминируют соединения с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа (рис. 9). Однако доля комплексов с молекулярной массой > 5,0 кДа оказа-

лась также достаточно высокой и достигала почти 40% в случае алюминия и 27—33% в случае меди. В период весеннего половодья в составе ГВ увеличивается доля гуминовых кислот, имеющих большую молекулярную массу, чем фульвокислоты. Поэтому в этот период возможно увеличение доли комплексов с молекулярной массой  $> 5,0$  кДа. Однако фульвокислоты преобладают в составе ГВ в течение всего года и играют первостепенную роль в комплексообразовании. Об этом можно судить на основании результатов отдельного определения содержания Al(III) в составе фракций гуминовых и фульвокислот, выделенных из воды р. Ствиги. Оказалось, что в составе фульватных и гуматных комплексов находилось соответственно 93,2 и 6,8% алюминия, связанного ГВ [7]. Молекулярная масса фульвокислот, как правило, ниже, чем гуминовых кислот [23, 25, 26]. Все это дает основание утверждать, что миграция металлов в воде рек бассейна Припяти происходит главным образом в составе фульватных комплексов.

### *Заключение*

Повышенное содержание ГВ в речных водах бассейна Припяти существенным образом влияет на формирование их химического состава, в первую очередь компонентного состава растворенных органических веществ, в котором они занимают доминирующее положение. Это отражается на цветности воды и величине ее рН, а также на особенностях распределения, путях и формах миграции металлов.

Среди исследованных металлов (Al, Mn, Cu, Cr) большая часть алюминия и хрома находилась в составе взвешенных частиц, тогда как марганец и, особенно, медь мигрировали большей частью в растворенном виде. Преобладание взвешенной формы Al(III) характерно для речных вод, а большими реками мира этот металл выносится главным образом в составе взвеси (до 98—99%). В то же время в реках с наибольшими величинами цветности, а это опосредованный показатель содержания ГВ, значительная часть алюминия (до 580 мкг/дм<sup>3</sup>) была обнаружена в растворенном состоянии. В этом случае растворенная форма преобладала над взвешенной. Несколько неожиданным оказалось поведение марганца в исследованных водах. Во-первых, в условиях повышенного содержания ГВ марганец преобладал в растворенном виде и концентрация этой его формы была намного выше, чем обычно в водах с умеренными величинами цветности. Во-вторых, этот металл был обнаружен главным образом в составе анионной группы растворенных органических веществ, что указывает на его связывание в комплексы с ГВ. Хотя известно, что марганец образует не очень прочные комплексы с органическими лигандами поверхностных природных вод. Относительное содержание свободных (гидратированных) ионов марганца (II) оказалось достаточно низким в водах с высокой цветностью, что также свидетельствует в пользу его связывания в комплексы. Медь (II) в исследованных водах преобладала в растворенном состоянии, поскольку активно участвует в комплексообразовании. Доминирование взвешенной формы хрома оказалось несколько неожиданным, поскольку ионы Cr<sup>3+</sup> также активно связываются в комплексы с ГВ.

Высокое содержание ГВ приводит к снижению рН воды и содержания в ней растворенного кислорода, а это именно те важные факторы, которые усиливают миграцию металлов из донных отложений в контактирующую с ними воду. В осо-

бенности это касается алюминия. Можно полагать, что при высоких концентрациях ГВ и низких величинах рН воды он мигрирует из донных отложений и накапливается в водной среде в растворенном виде. Во всяком случае, это характерно для болотных вод, которые являются источником питания многих рек бассейна Припяти.

Среди растворенных форм металлов преобладали соединения анионного характера, то есть комплексы с ГВ как доминирующей группой растворенных органических веществ. При этом в составе указанных комплексных соединений металлов большую часть составляли комплексы с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Наиболее вероятно, что это фульватные комплексы, так как фульвокислоты являются преобладающей фракцией среди ГВ.

Повышенное содержание ГВ в речных водах бассейна р. Припяти следует расценивать с экологических позиций как положительное явление, поскольку они связывают металлы в комплексы и, вероятней всего, способствуют снижению их токсичности.

\*\*

*Наведено результати досліджень ряду металів (Al, Mn, Cu і Cr) у воді річок басейну Прип'яті, що відрізняються підвищеним вмістом гумусових речовин (ГР). В найбільших концентраціях виявлено Al(III), потім ідуть манган, купрум і хром. Розглянуто співвідношення завислих і розчинних форм досліджуваних металів. Показано, що зависла форма міграції властива алюмінію та хрому. Значну частину мангану виявлено у розчиненому стані, що зумовлено його зв'язуванням у комплекси з ГР. Для купруму характерна розчинна форма. У річках з найбільшим вмістом ГР виявлено достатньо високі концентрації розчинного алюмінію, що нерідко переважає над завислою формою. Основну роль у комплексоутворенні відіграють ГР, внаслідок чого домінують аніонні комплекси металів. Серед останніх переважають сполуки з молекулярною масою  $\leq 2,0$  кДа.*

\*\*

*Results of researches of some metals (Al, Mn, Cu and Cr) in water of the Pripjat river basin, differing by the raised content of humic substances (HS) are given. In the greatest concentration it is found out Al (III), and then there is a manganese, copper and chromium. The correlation of the suspended and dissolved forms of the studied metals is considered. It is shown, that the suspended form of migration is peculiar to aluminium and chromium. The significant part of manganese is found out in the dissolved state that is caused by its binding in complexes with HS. For copper the dissolved form is characteristic basically. In the rivers with the greatest content of HS high enough concentration of the dissolved aluminium quite often prevailing on its suspended form. HS play the principal role in complexation owing to anionic metal complexes are dominated. The compounds with molecular weight  $\leq 2,0$  kDa are prevailed among the mentioned metal complexes.*

\*\*

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии Пер. с англ. / Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
2. Васильчук Т.А., Клоченко П.Д. Компонентный состав растворенных органических веществ некоторых притоков Днепра и его взаимосвязь с раз-

- витиєм планктонних водорослей // Гидробиол. журн. — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 101—114.
3. Волков И.И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. — М: Наука, 1975. — С. 85—113.
  4. Горєв А.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Гідрохімія України. — К.: Вища шк., 1995. — 307 с.
  5. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днестра и его водохранилищ. — Киев: Наук. думка, 1989. — 216 с.
  6. Жежеря В.А., Линник П.М. Експериментальне дослідження міграції алюмінію з донних відкладів залежно від концентрації розчиненого кисню і величини рН води // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К.: Обрії, 2010. — Т. 2(19). — С. 129—137.
  7. Жежеря В.А., Линник П.М. Вміст та форми знаходження алюмінію у воді річок басейну Прип'яті // Наук. праці УкрНДГМІ. — 2010. — Вип. 259. — С. 171—187.
  8. Киевское водохранилище: гидрохимия, биология, продуктивность / Под ред. Я. Я. Цееба и Ю. Г. Майстренко. — Киев: Наук. думка, 1972. — 460 с.
  9. Коненко А.Д., Гарасевич И.Г., Гриб И.В. Зимний гидрохимический режим малых рек Полесья УССР (бассейн р. Припяти) // Гидробиол. журн. — 1974. — Т. 10, № 3. — С. 5—11.
  10. Линник П.Н. Формы нахождения и основные закономерности миграции приоритетных тяжелых металлов в поверхностных водах суши (на примере водоемов и водотоков Украинской ССР): Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 1990. — 34 с.
  11. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 22—42.
  12. Линник П.Н. Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах // Химия и технология воды. — 2003. — Т. 25, № 4. — С. 384—403.
  13. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.
  14. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. Особенности миграции алюминия в поверхностных водах с повышенным содержанием гумусовых веществ: натурные и экспериментальные исследования // Экол. химия. — 2010. — Т. 19, № 4. — С. 213—228.
  15. Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б., Игнатенко И.И., Малиновская Л.А. Влияние рН на миграцию различных форм металлов в системе «донные отложения — вода» в экспериментальных условиях // Гидробиол. журн. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 99—109.

16. Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И. О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах // Там же.— 1989.— Т. 25, № 2.— С. 88—93.
17. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
18. Майстренко Ю.Г. Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины (бассейны Днепра и Дуная). — Киев: Наук. думка, 1965. — 240 с.
19. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология.— М.: Наука, 2006.— 261 с.
20. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния.— М.: Мир, 1987.— 288 с.
21. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
22. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
23. Осадча Н.М. Полідисперсність гумусових речовин поверхневих вод басейну Дніпра // Наук. праці УкрНДГМІ. — 2010. — Вип. 259. — С. 145—170.
24. Осипенко В.П., Васильчик Т.О., Свтух Т.В. Порівняння вмісту вуглеводів і білковоподібних речовин у воді річок басейну р. Прип'яті та Київського водосховища залежно від концентрації гумусових речовин // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — 2011. — Т. 1(22). — С. 179—184.
25. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2000. — 50 с.
26. Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. — 248 с.
27. Савранский Л.И., Нагжафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47, № 9. — С. 1613—1617.
28. Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Там же. — 1974. — Т. 29, № 8. — С. 1626—1632.
29. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношения различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. — Л.: Гидрометеиздат, 1988. — С. 95—117.
30. Химия океана: в 2 т. / Отв. ред. О. К. Бордовский, В. Н. Иваненков. — М.: Наука, 1979. — Т. 1. Химия вод океана. — 519 с.
31. Экологическое состояние трансграничных участков рек бассейна Днепра на территории Украины / Под ред. А. Г. Васенко, С. А. Афанасьева. — Киев: Академперіодика, 2002. — 355 с.

32. *Förstner U., Wittman G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd ed.— Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1983. — 486 p.
33. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice / Ed. by I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. — NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. — Dordrecht: Springer. — 2005. — Vol. 52. — P. 135—154.
34. *Salomons W., Förstner U.* Metals in the hydrocycle.— Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.— 352 p.

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

Поступила 30.06.11