

УДК 504.4.054:546.81 (28)

*П. Н. Линник, В. А. Жежеря***СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ**

Обобщены результаты многолетних исследований содержания и форм миграции Pb(II) в поверхностных водных объектах (реки, водохранилища, малые озера) Украины и других стран мира. Показано, что максимальная концентрация этого химического элемента в водоемах и водотоках Украины была во второй половине 80-х годов прошлого столетия, со временем она снизилась вследствие падения уровня промышленного производства. Содержание Pb(II) в поверхностных водных объектах мира существенно различается, высокое связано с их нахождением вблизи металлургических комплексов или загрязнением сточными водами. Рассмотрено соотношение взвешенной и растворенной форм Pb(II). Отмечено, что взвешенная форма свинца преобладает в речных водах и ее содержание зависит от массы взвешенных веществ. Значительное внимание уделено обсуждению растворенных форм Pb(II). Установлено, что его лабильная фракция как потенциально биодоступная и токсичная не превышает 2,4—11,2% $Pb_{раств}$. Подавляющая часть $Pb_{раств}$ обнаружена в составе комплексных соединений с растворенными органическими веществами. Определяющую роль в комплексообразовании играют гумусовые вещества. В малых водоемах существенное значение в связывании Pb(II) имеют также углеводы. Среди анионных комплексов Pb(II) доминируют соединения с молекулярной массой $\leq 2,0$ кДа.

Ключевые слова: свинец, формы миграции, лабильная фракция, комплексные соединения, гумусовые вещества, углеводы, молекулярно-массовое распределение, реки, водохранилища, озера.

Свинец относится к числу опасных для живых организмов металлов. Это малораспространенный химический элемент, среднее содержание которого в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе [6, 11]. В природе встречается в виде минералов галенита PbS, англезита PbSO₄, церуссита PbCO₃ и некоторых других.

Токсичность свинца для живых организмов проявляется, прежде всего, в нарушении обмена веществ и ингибировании ферментной активности. Длительное потребление воды даже с низким его содержанием приводит к возникновению острых и хронических заболеваний. Из организма свинец выводится очень медленно, вследствие чего накапливается в костях, вытесняя из них кальций, печени и почках. Свинец является нейротоксином для рыб и млекопитающих и в течение нескольких дней экспозиции при сублетальных концентрациях способен изменять их поведенческие реакции [74].

© П. Н. Линник, В. А. Жежеря, 2016

Имеются также сведения, что этот металл может вызывать повреждения мозга [70]. Несравненно бóльшую опасность представляют свинецорганические соединения, в частности такие алкилпроизводные, как тетраметил свинца $Pb(CH_3)_4$ и тетраэтил свинца $Pb(C_2H_5)_4$. Они практически нерастворимы в воде, однако хорошо растворимы в жирах и органических растворителях. В процессе их трансформации образуются триалкилпроизводные свинца с выраженной высокой токсичностью [65]. Они легко проникают через биологическую мембрану, так как хорошо растворимы в ее липидном слое.

Свинец, находящийся в водной среде, представляет опасность как для беспозвоночных, так и позвоночных животных, особенно на ранних стадиях их развития при дефиците кальция и железа [7]. При отравлении соединениями свинца возникают нарушения обмена гемоглобина и спонтанные хромосомные aberrации. Гибель гидробионтов происходит при концентрации свинца $0,1—0,4$ мг/дм³. Накапливаясь в растительных организмах, он прямо или опосредованно обуславливает различные морфологические, физиологические и биохимические дисфункции, в частности, подавляет рост и продукцию хлорофилла [79]. Лимитирующий показатель вредности свинца — санитарно-токсикологический. По рекомендациям Всемирной организации здравоохранения и Европейского Союза содержание этого металла в питьевой воде не должно превышать $0,01$ мг/дм³. В Украине предельно допустимая концентрация Pb(II) для питьевой воды также принята на уровне $0,01$ мг/дм³, а для водоемов рыбохозяйственного назначения — $0,1$ мг/дм³ [1].

Следует отметить, что токсичность различных форм свинца, как, впрочем, и многих других тяжелых металлов, зависит от форм его нахождения в природной водной среде. Наиболее биодоступной и, следовательно, токсичной является лабильная фракция, определение концентрации которой является важнейшей задачей. Комплексообразование с участием природных растворенных органических веществ (РОВ) и адсорбция на поверхности взвешенных частиц — наиболее важные пути снижения токсичности свинца в природных поверхностных водах.

Одним из источников поступления свинца в поверхностные воды является растворение его минералов. Из-за их малой растворимости его концентрация в незагрязненных поверхностных водах является сравнительно низкой. Другим, намного более серьезным источником загрязнения поверхностных вод соединениями свинца является сжигание углей, вынос в водоемы со сточными водами рудообогатительных фабрик, металлургических предприятий, химических производств и шахт [11].

В незагрязненных поверхностных водах концентрация свинца обычно колеблется от десятых долей до нескольких микрограммов в 1 дм³. Так, в реках мира она оценивается на уровне $0,08$ мкг/дм³ [37]. Однако в поверхностных водах вблизи металлодобывающих и металлоперерабатывающих производств его концентрация возрастает до десятков и даже сотен микрограммов в 1 дм³. Поэтому свинец относится к приоритетным загрязняющим хи-

мическим элементам гидросферы, которые включены в программы глобального мониторинга.

Целью настоящей работы было обобщение результатов многолетних исследований сосуществующих форм свинца в разнотипных водных объектах Украины, а также его содержания и особенностей миграции в поверхностных водах других стран мира.

Материал и методика исследований. Исследования содержания и форм нахождения свинца в поверхностных водных объектах Украины проводили в течение 1985—2015 гг. Были охвачены водохранилища Днепровского каскада, Днепровско-Бугский и Днестровский лиманы, р. Дунай на всем ее протяжении и Килийская дельта, устья рек Днестра и Десны и некоторые малые водные объекты г. Киева (р. Лыбедь, озера системы Опечень, Тельбин, Вербное). Для отбора проб воды использовали батометр Рутнера или модифицированный батометр-бутылку [17]. Взвешенные вещества выделяли из природной воды методом мембранной фильтрации, используя нитроцеллюлозный фильтр «Супрог» (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Содержание свинца в составе взвешенных веществ определяли после их разрушения с использованием «мокрого сжигания» в смеси концентрированных азотной и серной кислот с последующей обработкой сухого остатка в смеси концентрированных перхлоратной и фтористоводородной (HClO_4 и HF) кислот [1]. Как альтернативный метод разрушения взвешенных веществ использовали также способ их двухстадийной обработки [5, 16].

Для исследования растворенных форм Pb(II) применяли методы ионообменной и гель-хроматографии. С помощью первого устанавливали особенности его распределения по знаку заряда в составе комплексных соединений с РОВ различной химической природы, второго — молекулярно-массовое распределение комплексных соединений свинца с РОВ анионной природы, которые преимущественно представлены гумусовыми веществами (ГВ). Детальная информация относительно параметров хроматографических колонок и особенностей разделения растворенных форм Pb(II) на них приведена в ранее опубликованных статьях [53, 55, 56].

Концентрацию свинца в составе лабильной фракции ($\text{Pb}_{\text{лаб}}$) и в растворенном состоянии ($\text{Pb}_{\text{раств}}$) определяли в фильтрате природной воды до и после фотохимической деструкции РОВ методом анодной инверсионной вольтамперометрии [13].

Результаты исследований и их обсуждение

Общее содержание свинца и его взвешенной и растворенной форм. Как уже упоминалось, концентрация свинца в незагрязненных поверхностных водах относительно невысока из-за слабой растворимости его соединений. В исследованных нами водных объектах его содержание находилось в широком интервале (табл. 1) и существенно различалось в разные годы исследований. В большей степени это относится к нижним водохранилищам Днепровского каскада, которые находятся в промышленном регионе Украины. Максимальные концентрации свинца в них были отмечены во второй

половине 80-х годов прошлого столетия, что связано с влиянием антропогенного фактора. В этом убеждают также обобщенные нами многолетние данные о содержании этого металла в водных объектах в различные годы исследований (рис. 1). В Днепроовско-Бугском лимане, принимающем воды со всех водохранилищ Днепроовского каскада, концентрация свинца во второй половине 80-х годов прошлого столетия также была наибольшей. Однако уже в первой половине 90-х она заметно снизилась благодаря спаду промышленного производства. К сожалению, в последующие годы регулярные исследования на всех водохранилищах Днепроовского каскада не проводились, поэтому трудно оценить современное содержание тяжелых металлов, включая свинец. Тем не менее, имеющиеся в нашем распоряжении данные о его среднегодовом содержании в воде Запороожского водохранилища дают основание утверждать, что оно также существенно снизилось по сравнению со второй половиной 80-х годов прошлого столетия [58]. Если в 1986 г. средняя концентрация свинца составляла около $44,0 \text{ мкг/дм}^3$, то в 2006 г. она не превышала $12,8 \text{ мкг/дм}^3$ [58], а в 2009 г. снизилась до $6,7 \text{ мкг/дм}^3$ (см. табл. 1). По всей видимости, это же касается и других водохранилищ Днепроовского каскада. Отдельного обсуждения требует Киевское водохранилище как головное в Днепроовском каскаде. Содержание свинца в нем в 60-х и 80-х годах прошлого столетия было невысоким (см. рис. 1), поскольку водохранилище не испытывало антропогенного влияния. Однако после аварии на Чернобыльской АЭС его концентрация в нем резко возросла (в среднем до 50 мкг/дм^3), что связано с использованием содержащих свинец материалов для «заглушки» аварийного реактора [14, 50]. По-видимому, вследствие высоких температур в реакторе произошла сублимация частиц свинца и их выпадение в виде аэрозолей на акваторию Киевского водохранилища. В 1988 г. концентрация свинца в его воде снизилась до $12\text{—}14 \text{ мкг/дм}^3$ [50], а в настоящее время находится примерно на доаварийном уровне — в среднем $5,2 \text{ мкг/дм}^3$ (см. табл. 1).

Для общего представления о содержании свинца в поверхностных водных объектах различных регионов мира нами обобщены соответствующие данные (табл. 2). Как видно, концентрация свинца в них существенно различается — от следовых количеств, часто трудноопределяемых даже современными методами анализа, до десятков, сотен и даже тысяч микрограммов в 1 дм^3 . Высокие концентрации этого металла характерны для водных объектов, испытывающих антропогенное воздействие. Существенное загрязнение поверхностных вод происходит от предприятий по добыче цветных и благородных металлов, которые функционируют в настоящее время или работали ранее. В то же время, в незагрязненных водных объектах концентрация свинца остается низкой и соответствует общеизвестному мнению о том, что в речных водах мира она составляет в среднем $0,08 \text{ мкг/дм}^3$ [37].

Соотношение взвешенной и растворенной форм свинца, как показывают результаты наших исследований, меняется в зависимости от типа водного объекта и природы содержащихся в воде взвешенных веществ. Взвешенная форма свинца ($\text{Pb}_{\text{взв}}$) чаще всего доминирует в речных водах [4]. Наглядным примером этого является р. Дунай, в воде которого доля $\text{Pb}_{\text{взв}}$ составляет $61,4\text{—}78,0\%$ $\text{Pb}_{\text{общ}}$ (см. табл. 1) [15, 41]. Высокое содержание взвесей в воде Килийской дельты Дуная и преобладание среди них частиц неорганической

1. Концентрация общего свинца ($Pb_{\text{общ}}$) и его взвешенной ($Pb_{\text{взв}}$) и растворенной ($Pb_{\text{раств}}$) форм в исследованных водных объектах в различные годы исследований

Водные объекты	$Pb_{\text{общ}}$, мкг/дм ³	$Pb_{\text{взв}}$		$Pb_{\text{раств}}$	
		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
Киевское водохранилище					
нижний уч-к, 2006— 2010 гг.	$\frac{1,6-9,4}{5,2}$	$\frac{0,2-5,0}{2,3}$	44,2	$\frac{1,3-5,9}{2,9}$	55,8
Каневское водохранилище					
июнь 1994 г.	$\frac{7,5-19,8}{14,9}$	$\frac{1,8-3,5}{2,5}$	16,8	$\frac{4,0-19,4}{12,4}$	83,2
сентябрь 1994 г.	$\frac{3,3-34,0}{14,4}$	$\frac{2,4-14,8}{5,0}$	34,7	$\frac{3,3-20,8}{9,4}$	65,3
верхний уч-к, 2006— 2010 гг.	$\frac{2,4-8,7}{4,7}$	$\frac{1,4-5,7}{1,9}$	40,4	$\frac{1,9-7,5}{2,8}$	59,6
Кременчугское водохранилище					
июнь 1994 г.	$\frac{8,5-25,6}{16,0}$	$\frac{1,8-12,0}{6,2}$	38,8	$\frac{5,0-20,5}{9,8}$	61,2
сентябрь 1994 г.	$\frac{5,0-41,3}{14,9}$	$\frac{1,3-7,3}{5,4}$	36,2	$\frac{2,5-37,5}{9,5}$	63,8
Запорожское водохранилище					
нижний уч-к, весна — осень 1990 г.	$\frac{12,6-64,2}{40,5}$	$\frac{5,5-19,8}{16,6}$	41,0	$\frac{7,8-32,7}{23,9}$	59,0
июнь 1994 г.	$\frac{8,5-25,0}{17,0}$	$\frac{3,5-7,9}{6,6}$	38,8	$\frac{5,0-18,3}{10,4}$	61,2
сентябрь 1994 г.	$\frac{7,7-46,4}{19,5}$	$\frac{2,3-8,5}{6,9}$	35,4	$\frac{4,4-41,3}{12,6}$	64,6
верхний уч-к, 2009 г.	$\frac{4,1-9,3}{6,7}$	$\frac{1,9-5,7}{3,7}$	55,2	$\frac{1,6-4,8}{3,0}$	44,8
Каховское водохранилище					
июнь 1994 г.	$\frac{10,3-30,5}{21,5}$	$\frac{5,0-11,3}{8,6}$	40,0	$\frac{5,0-25,2}{12,9}$	60,0
сентябрь 1994 г.	$\frac{2,9-31,9}{10,5}$	$\frac{1,4-5,2}{3,5}$	33,3	$\frac{2,5-27,5}{7,0}$	66,7
р. Дунай*					
март 1988 г.	$\frac{23,4-43,6}{32,7}$	$\frac{10,8-35,4}{25,3}$	77,4	$\frac{5,8-12,5}{7,4}$	22,6

Продолжение табл. 1

Водные объекты	Pb _{общ} , мкг/дм ³	Pb _{взв}		Pb _{раств}	
		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
сентябрь — октябрь 1990 г.	14,8—25,3 18,4	7,8—18,4 11,3	61,4	5,2—8,3 7,1	38,6
Килийская дельта Дуная 2009—2010 гг.	6,4—44,8 21,5	2,4—41,3 16,8	78,0	0,8—28,6 4,7	22,0
р. Десна, устье, 2008—2009 гг.	3,8—17,5 10,6	1,8—14,0 6,3	59,4	0,7—7,6 4,3	40,6
оз. Тельбин, г. Киев 2007, 2009 гг.	2,5—19,2 5,6	1,2—7,8 2,7	47,3	1,5—10,8 2,9	52,7
оз. Вербное, г. Киев, 2006, 2008 гг.	0,6—5,4 1,9	0,3—0,9 0,4	21,0	0,2—4,2 1,5	79,0
р. Лыбедь, г. Киев, ок- тябрь 2014 г.	×	×	×	26,7—108,4 59,6	×
Озера системы Опечень, Киев, 2015 г.					
Минское					
поверхностный гори- зонт	9,3—22,8 16,1	3,0—5,0 4,5	28,0	5,3—17,8 11,6	72,0
придонный горизонт	20,8—21,4 21,1	5,0—11,0 8,0	37,9	10,4—15,8 13,1	62,1
Луговое					
поверхностный гори- зонт	13,8—17,5 15,7	4,0—9,0 6,5	41,5	4,8—13,5 9,2	58,5
придонный горизонт	12,1—19,6 15,9	4,0—7,0 5,5	34,7	8,1—12,6 10,4	65,3
Богатырское					
поверхностный гори- зонт	8,8—23,9 16,4	2,0—9,0 5,5	33,6	6,8—14,9 10,9	66,4
Андреевское					
поверхностный гори- зонт	8,1—27,6 17,9	2,0—9,0 5,5	30,8	6,1—18,6 12,4	69,2
придонный горизонт	12,9—37,8 25,4	8,0—19,0 13,5	53,3	4,9—18,8 11,9	46,7
Кирилловское					
поверхностный гори- зонт	10,6—44,8 27,7	5,0—7,0 6,5	23,5	4,6—37,8 21,2	76,5

Продолжение табл. 1

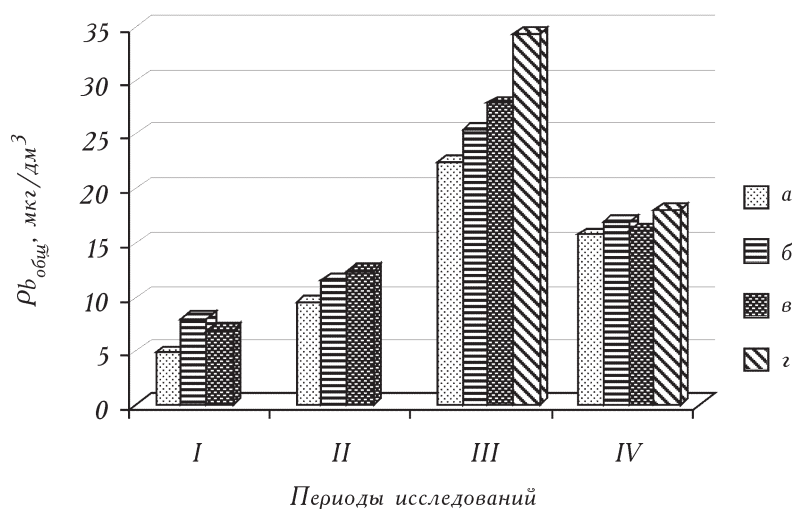
Водные объекты	Pb _{общ} , мкг/дм ³	Pb _{взв}		Pb _{раств}	
		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
придонный горизонт	13,8—45,9	7,0—9,0	28,5	4,8—37,9	71,5
	30,0	8,5		21,5	
Иорданское					
поверхностный горизонт	17,3—49,0	0,0—14,0	21,1	3,3—49,0	78,9
	33,2	7,0		26,2	
придонный горизонт	19,8—51,8	4,0—16,0	27,9	3,8—47,8	72,1
	35,8	10,0		25,8	
р. Сырец, г. Киев, 2015 г. поверхностный горизонт	7,7—44,6	2,0—6,0	15,3	5,7—38,6	84,7
	26,2	4,0		22,2	

П р и м е ч а н и е. Массовая доля взвешенной и растворенной форм выражена в % Pb_{общ}. Здесь и в табл. 2: над и под чертой — соответственно предельные и средние величины; * результаты анализа проб воды, собранных на всем протяжении реки, во время международных научных экспедиций в марте 1988 г. и сентябре — октябре 1990 г.; × — измерения не проводились.

природы, активно сорбирующих металлы, в том числе свинец, стало причиной преимущественной миграции свинца в их составе. Оценка связи между изменением мутности дунайской воды и динамикой взвешенных форм свинца показала наличие положительной корреляции ($r = 0,9$) [15]. В то же время в тех водных объектах, где в составе взвешенных веществ выше доля органической составляющей, эта связь прослеживается не столь четко. Примером таких водоемов являются водохранилища Днепроовского каскада и малые водоемы, расположенные в черте г. Киева (см. табл. 1).

После загрязнения Киевского водохранилища соединениями свинца в 1986 г. его преобладающая часть находилась в растворенном состоянии (70—80% Pb_{общ}) в виде комплексных соединений с РОВ [14, 50]. Однако в дальнейшем вследствие его адсорбции на поверхности взвешенных частиц доля Pb_{раств} существенно снизилась, а относительное содержание Pb_{взв} возросло до 45—70% Pb_{общ}. В условиях замедления течения происходила седиментация взвесей и, соответственно, адсорбированного ими свинца, что привело к снижению его концентрации в воде.

Среди исследователей состояния металлов в поверхностных водах не существует единой точки зрения о соотношении взвешенной и растворенной форм свинца. Одни считают, что он мигрирует преимущественно в составе взвешенных веществ, а мнение других прямо противоположно. В этом убеждают данные, содержащиеся в табл. 2. По всей видимости, распределение свинца между взвешенной и растворенной формами существенным образом зависит от компонентного состава взвешенных веществ, о чем говорилось выше.



1. Усредненная концентрация свинца в водохранилищах Днепровского каскада: Киевском (а), Кременчугском (б), Каховском (в) и Днепро-Бугском лимане (г) в различные периоды исследований: I — 1967—1980; II — 1981—1985; III — 1986—1990; IV — 1991—1994.

Растворенные формы свинца. Как уже было отмечено, миграция свинца в поверхностных водах происходит как в растворенном, так и во взвешенном состоянии. При этом большое значение имеет соотношение $Pb_{\text{лаб}}$ и его комплексных соединений с РОВ ($Pb_{\text{компл}}$), поскольку это в значительной степени определяет его биодоступность для водных организмов. $Pb_{\text{лаб}}$ включает ту часть свинца, которая определяется методом анодной инверсионной вольтамперометрии в пробе фильтрованной воды в отсутствие какой-либо пробоподготовки. Как правило, в эту фракцию входят так называемые свободные ионы Pb^{2+} , гидроксокомплексы $Pb(II)$, а также его слабоустойчивые комплексные соединения, диссоциирующие в приэлектродном пространстве в процессе полярографического измерения концентрации. Лабильная фракция металлов в природных поверхностных водах считается биодоступной для гидробионтов, поэтому с экологических позиций ее определение приобретает особую актуальность. Измеряя общее содержание $Pb_{\text{раств}}$ после полной деструкции РОВ, находили концентрацию $Pb_{\text{компл}}$ по разности между $Pb_{\text{раств}}$ и $Pb_{\text{лаб}}$, и таким образом устанавливали степень связывания $Pb(II)$ в комплексные соединения.

Оказалось, что $Pb_{\text{раств}}$ в исследованных поверхностных водах находится преимущественно в связанном состоянии, то есть в виде комплексных соединений с РОВ. Степень связывания $Pb(II)$ в комплексы достигает 81,4—98,0% общего содержания $Pb_{\text{раств}}$ в воде. Это было установлено для водохранилищ Днепровского каскада, Днепро-Бугского и Днестровского лиманов, а также устьевых участков рек Днестра и Дуная (рис. 2) [10, 12, 49, 57].

В воде оз. Модрач (Босния и Герцеговина) практически во все сезоны года свинец был обнаружен также в связанном состоянии, составляя от 50 до 75% $Pb_{\text{раств}}$ [70], лишь летом доминировала его лабильная фракция (около

2. Содержание свинца в поверхностных водных объектах

Водные объекты	Pb, мкг/дм ³	Литературные источники
Реки мира	0,08*	[37]
р. Дунай	0,2—8,1 (р) < 18,0—85,0 (в)	[41]
Притоки р. Дуная	0,3—2,6 (р) 26,6—58,6 (в)	[41]
Реки Черноморского бассейна, Украина, Грузия	0,1—3,6 (р)	[4]
р. Обь, РФ	1,2—54,0 (р) 0,5—8,1 (в)	[20]
р. Енисей, РФ	0,14 ± 0,05	[22]
Горные озера, западные Саяны, Сибирь, РФ	0,2—0,6	[23]
Речные воды Дагестана	0,08—3,17	[2]
Реки юго-западной части Финляндии	0,09—2,04 (р)	[69]
Воды бассейна верхнего участка р. Тисы, Венгрия	< 1,3—6,44 ± 0,61 (о)	[73]
р. Тиса и ее притоки Самош и Марош, Венгрия	< 1,4—19,4(о) < 0,5—< 3,9 (р)	[87]
Реки Румынии вблизи рудниковых источников	< 0,2—110	[29]
Реки Лапус и Самош, Румыния		
1992 г.	366—383 (о)	[34]
2001 г.	15—45 (о) < 30 (р)	
Эстуарий р. Одра, Польша		
поверхностный горизонт	3,3—121,3	[66]
придонный горизонт	2,6—191,5	
р. Ситница, Косово	100—1800	[24]
Реки Одьель и Тинто, Испания	2,6—17,8	[85]
Реки южной части Италии	0,18—2,69	[77]
р. По, Италия	0,1—2,01	[64]
р. Шур, Иран	80—160	[43]

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Pb, мкг/дм ³	Литературные источники
р. Тигр и ее приток Дияла вблизи г. Багдада, Ирак	$0,17-1,36$ (о) $0,479 \pm 0,043$	[39]
р. Буриганга, Бангладеш	130—590	[61]
р. Вари, Нигерия	$10-9890$ 3420	[40]
р. Нил, Египет	<5,0—57,0(р)	[35]
Речные воды, Южная Африка	10,2—24,5(р) 11,6—23,6(в)	[71]
Речные воды, КНР	1,86—14,22	[45]
Реки Индии	н. о.—250	[44]
р. Хиндон, Индия	30,1—902,1	[81]
р. Ганга, Индия	50,0—530	[21]
р. Серин и ее притоки, Малайзия	н. о.—253,0	[48]
Реки Ямаска и Святого Франсуа, Канада	< 1,0—3,5(р) 0,45—9,86(в)	[83]
р. Иллинойс, США	0,2—2,1(р)	[59]
Бассейн р. Лерма, Мексика	< 3,0—30,0 (о) < 3,0—14,0 (р)	[88]
Водоохранилище Айба, юго-запад Нигерии	$2,0-10,0$ $5,0 \pm 1,0$ 70%(р); 31%(в)	[72]
Водоохранилище Жозе Антонио Алзет, Мексика	< 17—186 61	[27]
	$2,4-45,6$ 22,8	[28]
Оз. Черное Большое, Украина	$9,5-24,4$ 15,2	[18]
Малые озера Европейской части РФ и Западной Сибири из различных природных зон	< 0,1—4,2	[62]
оз. Имандра, РФ глубина 2—4 м	$0,008-0,017$ (р) 0,012	[63]

Продолжение табл. 2

Водные объекты	Pb, мкг/дм ³	Литературные источники
	0,011—0,014 (в)	
	0,012	
глубина 27—29,5 м	0,006—0,042 (р)	
	0,017	
	0,017—0,028 (в)	
	0,022	
Озера различных природных зон, РФ		[62]
Восточно-Европейская равнина	< 0,1—4,2	
Западная Сибирь	0,09—3,39	
Озера Финляндии	0,063—1,40 (о)	[80]
оз. Модрач, Босния и Герцеговина	10,4—134,6 (р)	[70]
Горные олиготрофные и ультра-олиготрофные озера (Испания, Австрия, Норвегия, Словакия, Гренландия)	0,048—0,184	[76]
Финляндия	0,058—0,151	
Горное озеро Госсенкеллензее, Австрия	0,126—0,234 (р)	[36]
оз. Виктория, Уганда	800—1000 (р)	[60]
	942 ± 21	
Озера Онтарио и Эри, США	0,0008—0,284	[33]
Оз. Онтарио, США	0,003—0,021	[68]
Пруд Скинфейс, США	1,3—34,2	[86]
	14,1	
Поверхностные воды Грузии	н. о.—5,5 (р)	[19]
	0,8—276 (в)	
Поверхностные воды Ирана	12,0—7550	[75]
Ручьи и озера региона Эверест, Непал	< 0,01—0,55	[78]
	0,02	
Поверхностные воды, Эфиопия	210—980	[25]
Поверхностные воды лагуны Лагос, Нигерия	0,76—1,29 (р)	[67]
	0,97—5,94 (в)	
Поверхностные воды, Томская обл., РФ	0,05—2,3	[8]
Поверхностные воды, штат Колорадо, США	1,5—149,6 (р)	[30]

Продолжение табл. 2

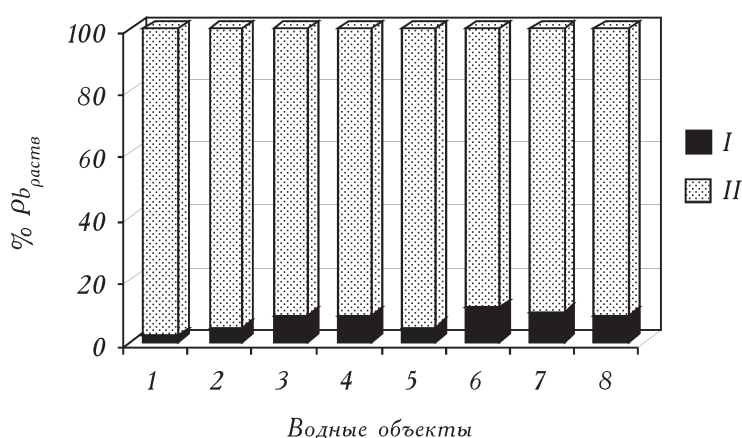
Водные объекты	Pb, мкг/дм ³	Литературные источники
Поверхностные воды вблизи источников добычи олова, Малайзия	26,5—60,6	[26]
Поверхностные воды вблизи заводов по добыче золота и серебра, Южная Корея	н. о.—2800	[42]

* Среднее значение для рек мира; *o*, *p* и *v* — соответственно содержание общего металла и его растворенной и взвешенной форм; н. о. — не обнаружено (ниже предела обнаружения).

87,5% Pb_{раств}). Это было установлено методом дифференциальной пульсирующей анодной инверсионной вольтамперометрии в результате измерения концентрации свинца в пробах фильтрованной воды до и после их УФ-облучения. Связанный в органические комплексы свинец преобладал также в воде водохранилища Айба (Нигерия) (примерно 55% Pb_{раств}) [72]. В речных водах Южной Африки соотношение свинца в составе лабильной фракции и прочных комплексных соединений оказалось равным примерно 1:1, однако в некоторых из них практически весь Pb_{раств} обнаруживался как Pb_{лаб} [71]. В поверхностных водах Малайзии вблизи ранее функционировавшего предприятия по добыче олова почти половина Pb_{раств} (37,8—68,3%, в среднем 48,8%) находилась в лабильной фракции, несмотря на отмеченную авторами важную роль комплексообразования в распределении и миграции металлов [26]. Доминирование органических комплексных соединений Pb(II) отмечено для прибрежной морской воды, где их относительное содержание достигало 67—94% Pb_{раств} [32, 36, 47].

Высокая степень связывания ионов Pb²⁺ в комплексы с РОВ поверхностных вод обусловлена образованием довольно прочных комплексных соединений, о чем можно судить на основании значений логарифмов условной константы их устойчивости ($\log K'_{pBL}$). Например, для ряда олиготрофных озер значение $\log K'_{pBL}$ составило в среднем $12,5 \pm 0,2$, $13,7 \pm 0,5$ и $13,5 \pm 0,7$ [36, 76]. Считается также, что гуматные комплексы свинца характеризуются большей устойчивостью, чем соответствующие комплексы Cu(II), Cd(II) и Zn(II) [38].

В сильно загрязненных водных объектах с низким содержанием органических веществ концентрация Pb_{лаб} может быть существенно выше. В этом мы убедились при исследовании сосуществующих форм металлов в воде р. Лыбедь, которая относится к загрязненным водным объектам г. Киева. Концентрация Pb_{лаб} в воде этой реки при pH 6,96—8,29 составила 1,3—73,4 мкг/дм³ или 3,4—97,6% Pb_{раств} (рис. 3) [9]. В озерах системы Опечень и устье р. Сырец, которые также подвержены антропогенному воздействию г. Киева, содержание Pb_{лаб} при pH 6,8—9,0 было ниже предела обнаружения, а при подкислении проб воды до pH 3,5—4,0 составляло 0,2—15,8 мкг/дм³ или 4,3—100% Pb_{раств} (см. рис. 3). Это говорит о том, что комплексы Pb(II) с РОВ в указанных озерах оказались слабоустойчивыми и дис-

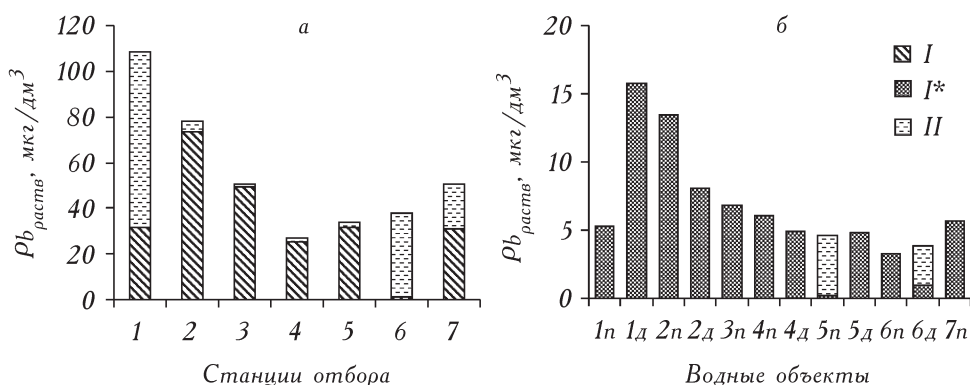


2. Относительное содержание свинца в составе лабильной фракции (I) и прочных комплексных соединений (II) в Киевском (1), Кременчугском (2), Запорожском (3) и Каховском (4) водохранилищах, Днепровско-Бугском (5) и Днестровском (6) лиманах, устье р. Днестра (7), Килийской дельте р. Дунай (8).

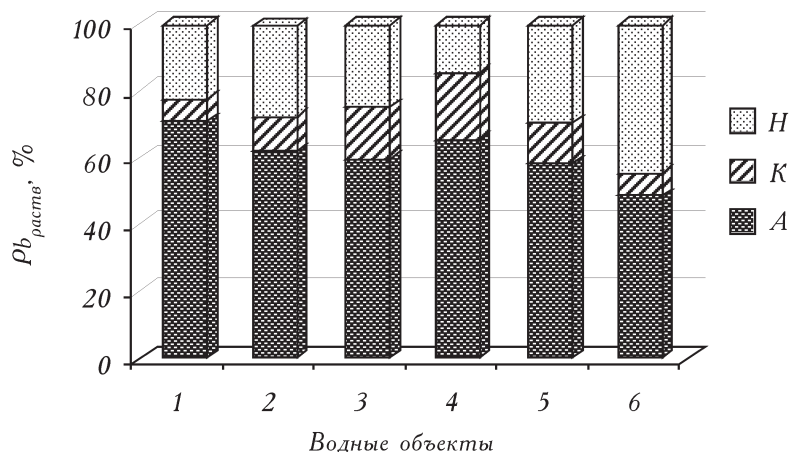
социировали в слабокислой среде. В тоже время в затоке Осокорки Каневского водохранилища концентрация $Pb_{раств}$ в 2014 г. была равной 1,4—8,2 мкг/дм³, причем практически полностью он был представлен как $Pb_{компл}$, в отличие от выше упомянутых водных объектов.

Особенности распределения свинца среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы. Выше уже отмечалось, что $Pb_{раств}$ в большинстве из исследованных нами водных объектов находится преимущественно в составе комплексных соединений с РОВ. Определяющую роль в связывании ионов Pb^{2+} играют ГВ как доминирующая группа РОВ в поверхностных водах. Результаты исследований распределения свинца среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в днепровских водохранилищах и озерах, находящихся в черте г. Киева, приведены на рис. 4.

Оказалось, что в водохранилищах Днепровского каскада с ГВ связано в среднем от 60 до 71% $Pb_{раств}$. Преобладание анионных комплексных соединений $Pb(II)$ обусловлено сравнительно высоким содержанием в них ГВ [53, 54] с хорошо известными комплексообразующими свойствами по отношению к ионам металлов [56, 57]. Однако и в малых озерах г. Киева в составе анионных комплексных соединений находится от 48 до 77% $Pb_{раств}$, хотя концентрация ГВ в них составляет примерно 6—8 мг/дм³, что в среднем в 3—4 раза ниже, чем в водохранилищах Днепровского каскада [3]. Это говорит о том, что даже в водах со сравнительно невысоким содержанием ГВ комплексообразование происходит в основном с их участием. Однако в упомянутых озерных системах заметную роль в связывании ионов Pb^{2+} играют также и углеводы. Так, в воде озер Вербного и Иорданского в составе нейтральной группы РОВ находилось от 29 до 45% $Pb_{раств}$ (см. рис. 4). Подобное нами было обнаружено и для ряда других металлов, в частности для $Cu(II)$ [51]. В водохранилищах Днепра относительное содержание $Pb_{раств}$ в нейтральных комплексах более стабильно и не превышает 23—27%.

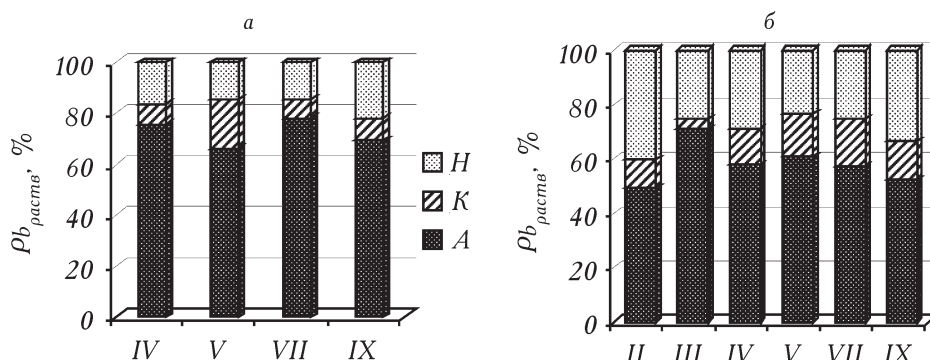


3. Содержание $Pb_{\text{раств}}$ в составе $Pb_{\text{лаб}}$ (I, I^*) и $Pb_{\text{компл}}$ (II) в воде р. Лыбедь и прилегающей акватории Каневского водохранилища (а), озер системы Опечень и устья р. Сырец (б). а: 1 — 50 м выше впадения р. Мокрая; 2 — 10 м ниже впадения р. Мокрая; 3 — 5 м ниже впадения р. Совка; 4 — устье, 5 — место смешивания вод р. Лыбедь и Каневского вдхр.; 6, 7 — Каневское вдхр.: ~ 150 м выше впадения р. Лыбедь и ~ 150 м ниже впадения р. Лыбедь; б: 1 — оз. Минское; 2 — оз. Луговое; 3 — оз. Богатырское; 4 — оз. Андреевское; 5 — оз. Кирилловское; 6 — оз. Иорданское; 7 — р. Сырец; n и $д$ — соответственно поверхностный и придонный горизонты воды; I^* — рН проб воды 3,5—4,0.



4. Среднее относительное содержание свинца (% $Pb_{\text{раств}}$) в составе анионных (A), катионных (K) и нейтральных (H) комплексных соединений с РОВ кислотной, основной и нейтральной групп в воде Киевского (1), Каневского (2), Каховского (3) водохранилищ, озер Тельбин (4), Вербного (5), Иорданского (6) (г. Киев).

В настоящее время уже доказано, что полисахариды способны связывать ионы металлов в комплексные соединения. На примере альгиновой кислоты было установлено, что она, образуя соответствующие комплексы с ионами Pb^{2+} , оказывала влияние на биоаккумуляцию свинца зеленой водорослью *Chlorella kesslerii* [46]. В высокоотрофных водных объектах концентрация углеводов как нейтральной группы РОВ нередко становится соизмеримой с содержанием ГВ [52], поэтому не следует пренебрегать их влиянием на распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ. К сожалению,



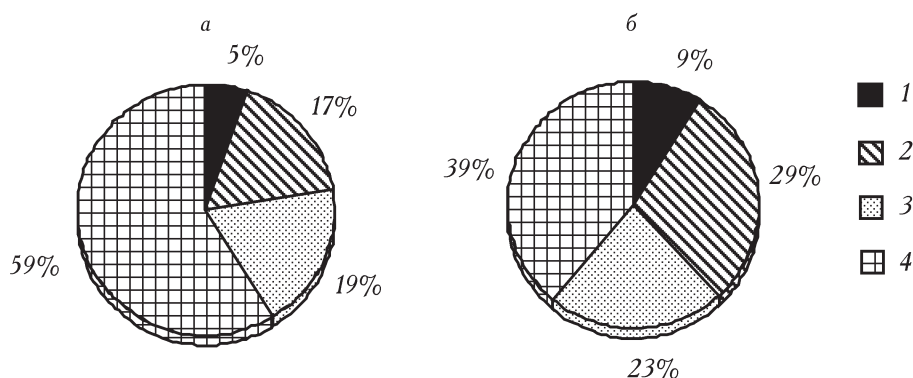
5. Внутригодовое относительное содержание свинца (% $Pb_{раств}$) в составе анионных (A), катионных (K) и нейтральных (H) комплексных соединений в воде Киевского водохранилища (a) и оз. Вербного (б), 2008 г.

роли углеводов в водных экосистемах не всегда уделяется должное внимание.

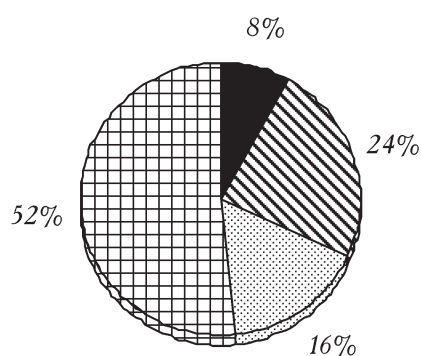
В составе катионных комплексов с белковоподобными веществами (БПВ) обнаружена наименьшая доля $Pb_{раств}$ — 6,5—20,0%, что объясняется как низким содержанием этой группы РОВ, так и неустойчивостью белковых соединений в водной среде вследствие их деструкции.

Соотношение анионных, катионных и нейтральных комплексов $Pb(II)$ варьирует в течение года, что связано с изменениями в компонентном составе РОВ (рис. 5). Однако в Киевском водохранилище эти изменения выражены в меньшей степени, поскольку практически во все сезоны года в составе РОВ доминируют ГВ, лишь осенью несколько возрастает доля нейтральных комплексов $Pb(II)$. В оз. Вербном на фоне более низкого содержания анионных комплексных соединений свинца относительное содержание его нейтральных комплексов заметно выше, особенно это проявляется осенью и зимой (см. рис. 5). В летние месяцы повышается содержание катионных комплексов $Pb(II)$ с БПВ.

Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений свинца. Вопрос о соотношении различных по молекулярной массе комплексных соединений свинца с РОВ, как и многих других металлов, остается актуальным из-за их различий в потенциальной биодоступности для гидробионтов. Считается, что соединения с меньшей молекулярной массой обладают большей биодоступностью, так как они легче проникают через биологическую мембрану. Однако, свинец может ассимилироваться живыми организмами находясь в составе нейтральных комплексов, даже с высокой молекулярной массой. Это обусловлено тем, что углеводы и белковые соединения принадлежат, с одной стороны, к числу легкоокисляемых, а с другой — они легко расщепляются в водной среде до более простых веществ, усвояемых водными организмами. Можно полагать, что высокомолекулярные комплексы $Pb(II)$ в соответствующих условиях трансформируются в соединения с меньшей молекулярной массой и затем ассимилируются гидробионтами. В то же время,



6. Относительное содержание свинца в составе анионных комплексов с ГВ различной молекулярной массы (% $Pb_{\text{анион}}$) в воде Киевского (а) и Каневского (б) водохранилищ, апрель 2006 г. Здесь и на рис. 7: 1 — > 20 кДа, 2 — 20—5 кДа, 3 — 2—1 кДа, 4 — < 1 кДа.



7. Относительное содержание свинца (% $Pb_{\text{раств}}$) в составе комплексных соединений с РОВ различной молекулярной массы в поровом растворе, выделенном из илистых донных отложений верхнего участка Каневского водохранилища, май 2006 г.

как показывают результаты наших исследований, большая часть $Pb_{\text{раств}}$ мигрирует в составе анионных комплексных соединений с ГВ. Расщепление этих высокомолекулярных природных органических соединений происходит в поверхностных водах в более жестких условиях, например, под воздействием солнечной радиации и с повышением микробиологической активности в летнее время [31, 53, 82, 84].

В процессе исследований нами было установлено, что значительная часть свинца, обнаруживаемого в анионной (кислотной) группе РОВ, находилась в составе комплексов с относительно невысокой молекулярной массой ($\leq 2,0$ кДа) — 62,0—78,0% $Pb_{\text{анион}}$ (рис. 6). Вероятней всего, это были

главным образом фульватные комплексы $Pb(II)$, поскольку в исследованных объектах фульвокислоты (ФК) составляют основу ГВ [53, 54]. Впоследствии это подтвердилось при более детальном исследовании фульвокислотной фракции, выделенной из воды верхнего участка Каневского водохранилища. Оказалось, что свинец в ее составе был связан преимущественно (92,0% $Pb_{\text{ФК}}$) с соединениями, молекулярная масса которых не превышала 2,0 кДа.

Результаты исследований порового раствора, полученного из илистых донных отложений верхнего участка Каневского водохранилища, также показали, что свинец находился в нем в связанном состоянии в виде комплексных соединений с РОВ сравнительно невысокой молекулярной массы

($\leq 2,0$ кДа) — 68,0% $Pb_{\text{раств}}$ (рис. 7). В то же время почти треть $Pb_{\text{раств}}$ была обнаружена в составе комплексов с молекулярной массой $> 5,0$ кДа.

Заключение

В результате многолетних исследований водохранилищ Днепровского каскада и Днепровско-Бугского лимана установлено, что загрязнение водоемов соединениями свинца было наибольшим во второй половине 80-х годов прошлого столетия. С падением промышленного производства концентрация свинца в их воде существенно снизилась. Высокое содержание этого химического элемента в Киевском водохранилище в 1986 г. обусловлено аварией на Чернобыльской АЭС, где содержащиеся свинец материалы использовались для «заглушки» аварийного реактора и в результате высоких температур свинец в виде аэрозолей попал на акваторию водохранилища.

Распределение свинца между растворенной и взвешенной формами различается в зависимости от типа водного объекта. В речных водах преобладает взвешенная форма $Pb(II)$, причем ее содержание возрастает с увеличением массы взвешенных веществ. В водохранилищах и озерах $Pb(II)$ мигрирует большей частью в растворенной форме.

Характерно, что практически во всех исследованных водных объектах $Pb_{\text{раств}}$ находится преимущественно в составе комплексных соединений с РОВ, а его лабильная фракция как потенциально биодоступная и токсичная не превышает 2,4—11,2% $Pb_{\text{раств}}$. Определяющую роль в комплексообразовании играют гумусовые вещества, что было установлено на примере водохранилищ Днепра и некоторых других водных объектов. Однако в евтрофных малых водоемах наряду с гумусовыми веществами в связывании ионов Pb^{2+} участвуют также углеводы.

Среди анионных комплексов $Pb(II)$ с ГВ доминируют соединения с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Это позволяет считать, что именно фульвокислоты связывают $Pb(II)$ в соответствующие комплексы.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют считать, что процессы адсорбции на взвешенных частицах и комплексообразования с участием природных органических соединений являются определяющими в потенциальной детоксикации свинца в природных поверхностных водах.

**

Узагальнено результати багаторічних досліджень $Pb(II)$ у поверхневих водних об'єктах (річки, водосховища, малі озера) України, а також дані щодо його вмісту у поверхневих водах інших країн світу. Показано, що максимальна концентрація цього хімічного елемента у водоймах і водотоках України була у другій половині 80-х років минулого століття і з часом знизилась через спад рівня промислового виробництва. Вміст $Pb(II)$ у поверхневих водах інших країн світу істотно відрізняється. Наявні незабруднені та сильно забруднені сполуками свинцю водні об'єкти, що пов'язано з їхнім знаходженням поблизу металургійних комплексів або ж із забрудненням стічними водами. Розглянуто співвідношення завислої й розчиненої форм $Pb(II)$. Зазначено, що зависла форма свинцю переважає у річкових водах і її вміст залежить від маси завислих речовин. Значну увагу приділено обговоренню розчинних форм

Pb(II). Встановлено, що його лабільна фракція як потенційно біодоступна і токсична не перевищує 2,4—11,2% $Pb_{розч}$. Переважну частину $Pb_{розч}$ виявлено у складі комплексних сполук з розчиненими органічними речовинами. Визначальну роль у комплексоутворенні відіграють гумусові речовини. У малих водоймах поряд з ними істотне значення у зв'язуванні $Pb(II)$ мають вуглеводи. Серед аніонних комплексів $Pb(II)$ домінують сполуки з молекулярною масою $\leq 2,0$ кДа.

**

The results of long-term investigations of Pb (II) in surface water bodies (rivers, reservoirs, small lakes) of Ukraine and other countries of the world are generalized. It is shown that concentration of this chemical element in the lakes and rivers of Ukraine was the highest in the second half of the 80ies of the last century, and eventually declined due to reduction in industrial production and reduce the impact of the anthropogenic factor. The concentration of Pb (II) in the surface waters of other countries varies considerably. There are unpolluted and heavily polluted water bodies by lead compounds due to their location near the metallurgical complexes or contamination by sewage. Correlation of suspended and dissolved forms of Pb (II) is considered. It is noted that suspended lead form prevails in the river waters and its content depends on the mass of suspended solids. Considerable attention is given to the dissolved forms of Pb (II). It has been established that his labile fraction as potentially bioavailable and toxic does not exceed 2,4—11,2% $Pb_{dissolv}$. The main part of $Pb_{dissolv}$ was found in complex compounds with dissolved organic matter. The humic substances play a principal role in the complexation. In small water bodies carbohydrates along with humic substances are of great importance in the binding of Pb (II). Among the anionic complexes of Pb(II) the compounds with molecular weight $\leq 2,0$ kDa are predominated.

**

1. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
2. Бутаев А.М., Гуруев М.А., Магомедбеков У.Г. и др. Тяжелые металлы в речных водах Дагестана // Вестн. Дагестан. науч. центра. — 2006. — № 26. — С. 43—50.
3. Васильчук Т.О., Осипенко В.П. Вплив абіотичних чинників на формування розчинених органічних речовин озера Вербного // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — 2009. — Т. 16. — С. 153—158.
4. 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.
5. Жежеря В.А., Линник П.Н., Жежеря Т.П., Скоблей М.П. Методические особенности пробоподготовки взвешенных веществ и донных отложений // Гидробиол. журн. — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 95—114.
6. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. — Л.: Гидрометеопиздат, 1988. — 240 с.
7. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. — М.: Недра, 1996. — Кн. 3: Редкие р-элементы. — 352 с.
8. Колубаева Ю.В. Формы миграции химических элементов в водах северной части Колывань-Томской складчатой зоны // Изв. Томск. политехн. ун-та. — 2013. — Т. 322, № 1. — С. 136—141.

9. *Линник П.М., Жежеря В.А., Жежеря Т.П.* Особливості міграції й трансформації біогенних речовин і сполук металів у воді р. Либідь (м. Київ) // Наукові праці УкрНДГМІ. — 2014. — Вип. 266. — С. 45—57.
10. *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 хим. анализа. — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.
11. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 272 с.
12. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б.* Влияние растворенного органического вещества на миграцию цинка и свинца в воде р. Дунай и в водоемах Северо-западного Причерноморья // Вод. ресурсы. — 1991. — № 5. — С. 94—100.
13. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б.* Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Гидробиол. журн. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 68—71.
14. *Набиванец Ю.Б., Линник П.Н.* Загрязнение Киевского водохранилища соединениями свинца после аварии на Чернобыльской АЭС // Докл. АН Украины. — 1994. — № 1. — С. 134—137.
15. *Набиванец Ю.Б.* Содержание и формы существования цинка и свинца в воде водоемов Северо-западного Причерноморья: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — Ростов-н/Д, 1992. — 26 с.
16. *Пат. 107989* Україна, МПК⁵¹ (2015.01) G 01 N 1/00, G 01 N 33/18, G 01 N 33/24 Спосіб двостадійної обробки проб завислих речовин і донних відкладів; винахідник: *Линник П.М., Жежеря В.А., Дика Т.П.* — № а 2013 05219; заяв. 23.04.2013; опубл. 10.03.15, Бюл. № 5.
17. *Пат. 75995* Україна, МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка; винахідник: *Жежеря В.А.* — № u 2012 05246; заяв. 27.04.2012; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
18. *Ситник Ю., Шевченко П., Забитівський Ю.* Еколого-токсикологічна характеристика Чорного Великого озера Шацького національного природного парку // Вісник Львів. ун-ту. Серія біологічна. — 2007. — Вип. 43. — С. 13—26.
19. *Супаташвили Г.Д.* Гидрохимия Грузии (Пресные воды). — Тбилиси: Изд-во Тбилис. ун-та, 2003. — 400 с.
20. *Эйрих А.Н.* Разработка метода оценки загрязненности рек тяжелыми металлами для системы экологического мониторинга: Дис. ... канд. техн. наук. — Барнаул, 2003. — 120 с.
21. *Aktar Md.W., Paramasivam M., Ganguly M. et al.* Assessment and occurrence of various heavy metals in surface water of Ganga river around Kolkata: a study for toxicity and ecological impact // Environ. Monit. Assess. — 2010. — Vol. 160. — P. 207—213.
22. *Anishchenko O.V., Gladyshev M.I., Kravchuk E.S. et al.* Distribution and migration of metals in trophic chains of the Yenisei ecosystem near Krasnoyarsk City // Wat. Resources. — 2009. — Vol. 36, N 5. — P. 594—603.

23. *Anishchenko O.V., Glushchenko L.A., Dubovskaya O.P. et al.* Morphometry and metal concentrations in water and bottom sediments of mountain lakes in Ergaki natural park, Western Sayan mountains // *Ibid.* — 2015. — Vol. 42, N 5. — P. 670—682.
24. *Arbneshi T., Rugova M., Berisha L.* The level concentration of lead, cadmium, copper, zinc and phenols in the water river of Sitnica // *J. Int. Environ. Appl. Sci.* — 2008. — Vol. 3, N 2. — P. 66—73.
25. *Asfaw A.* Heavy metals concentration in tannery effluents, associated surface water and soil at Ejersa Area of East Shoa, Ethiopia // *Merit Res. J. Environ. Sci. Toxicol.* — 2013. — Vol. 1, N 8. — P. 156—163.
26. *Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I., Ghararibrez M.* Speciation of heavy metals in the surface waters of a former tin mining catchment // *Chem. Speciation and Bioavailability.* — 2012. — Vol. 24, N 1. — P. 1—12.
27. *Avila-Pérez P., Balcázar M., Zarazúa-Ortega G. et al.* Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir // *Sci. Total Environ.* — 1999. — Vol. 234. — P. 185—196.
28. *Barceló-Quintal I.D., Solís-Correa H.E., Avila-Pérez P. et al.* Determination of distributions of Cd, Cu, and Pb concentrations in sediments of a Mexican reservoir to infer their environmental risk // *Biol. Trace Elem. Res.* — 2012. — Vol. 148. — P. 122—132.
29. *Bird G., Brewer P.A., Macklin M.G.* Management of the Danube drainage basin: implications of contaminant-metal dispersal for the implementation of the EU Water Framework Directive // *Int. J. River Basin Management.* — 2010. — Vol. 8, N 1. — P. 63—78.
30. *Burt R., Weber T., Park S. et al.* Trace element concentration and speciation in selected mining-contaminated soils and water in Willow Creek floodplain, Colorado // *Appl. Environ. Soil Sci.* — 2011. — Vol. 2011, Article ID 237071. — 20 p.
31. *Carvalho S.I.M., Otero M., Duarte A.C., Santos E.B.H.* Effects of solar radiation on the fluorescence properties and molecular weight of fulvic acids from pulp mill effluents // *Chemosphere.* — 2008. — Vol. 71. — P. 1539—1546.
32. *Clausen J.L., Bostick B., Korte N.* Migration of lead in surface water, pore water, and groundwater with a focus on firing ranges // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 41. — P. 1397—1448.
33. *Coale K.H., Flegal A.R.* Copper, zinc, cadmium and lead in surface waters of lakes Erie and Ontario // *Sci. Total Environ.* — 1989. — Vol. 87/88. — P. 297—304.
34. *Cordos E., Rautiu R., Roman C. et al.* Characterization of the rivers system in the mining and industrial area of Baia Mare, Romania // *Europ. J. Mineral Processing and Environ. Protection* — 2003. — Vol. 3, N 3. — P. 324—335.
35. *El Bouraie M.M., El Barbary A.A., Yehia M.M., Motawea E.A.* Heavy metal concentrations in surface river water and bed sediments at Nile Delta in Egypt // *Suoseura.* — 2010. — Vol. 6, N 1. — P. 1—12.
36. *Fischer E., van den Berg C.M.G.* Determination of lead complexation in lake water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition // *Analyt. Chim. Acta.* — 2001. — Vol. 432. — P. 11—20.

37. Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // Treatise on geochemistry. — Amsterdam: Elsevier, 2003. — Vol. 5, ch. 6. — P. 225—272.
38. Guy R.D., Chakrabarti C.L. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters // Can. J. Chem. — 1976. — Vol. 54. — P. 2600—2611.
39. Hamad S.H., Schauer J.J., Shafer M.M. et al. The Distribution between the dissolved and the particulate forms of 49 metals across the Tigris river, Baghdad, Iraq // Sci. World J. — 2012. — Vol. 2012. — Article ID 246059. — 13 p.
40. Hector R., Ajiwe V.I.E., Okonkwo S.I. Determination of heavy metal content in Wary River using prawn as bio-indicator // J. Chem. Bio. Phy. Sci., Sec. D. — 2014. — Vol. 4, N 4. — P. 3773—3784.
41. Joint Danube Survey 3. Chapter (summary report) on: Metals. — International commission for the protection of the Danube River, 2014. — Version 1.02. — 21 p.
42. Jung M.C. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea // Appl. Geochem. — 2001. — Vol. 16. — P. 1369—1375.
43. Karbassi A.R., Monavari S.M., Nabi Bidhendi Gh.R. et al. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River // Environ. Monit. Assess. J. — 2008. — Vol. 147, N 1—3. — P. 107—116.
44. Khound N.J., Phukon P., Bhattacharyya K.G. Hydrochemical variations in dissolved trace metals of surface water sources in the Jia-Bharali river basin, India // Int. J. Sci. Res. Publ. — 2012. — Vol. 2, N 8. — P. 1—5.
45. Kong P., Luo W., Lu Y. et al. Distribution and bioaccumulation of lead in the coastal watersheds of the Northern Bohai and Yellow Seas in China // Environ. Geochem. Health. — 2015. — Vol. 7, N 3. — P. 491—506.
46. Lamelas C., Wilkinson K.J., Slaveykova V.I. Influence of the composition of natural organic matter on Pb bioavailability to microalgae // Environ. Sci. Technol. — 2005. — Vol. 39, N 16. — P. 6109—6116.
47. Lavilla I., Valverde F., Gil S. et al. Determination of total lead and lead species according to their lability in coastal seawater by Chelex-100 titration and electrothermal-atomic absorption spectrometry // Chem. Speciation and Bioavailability. — 2011. — Vol. 23, N 4. — P. 229—236.
48. Ling T.-Y., Kho C.-P., Nyanti L. Spatial and temporal variations of heavy metals in a tropical river // World Appl. Sci. J. — 2012. — Vol. 16, N 4. — P. 550—559.
49. Linnik P.M. Zinc, lead and cadmium speciation in Dnieper water-bodies // Lakes and Reservoirs: Research and Management. — 2000. — Vol. 5. — P. 261—270.
50. Linnik P.N. Content of metals labile fraction in surface waters as the main element in assessing their potential toxicity // Hydrobiol. J. — 2011. — Vol. 47, N 2. — P. 86—96.
51. Linnik P.N. Copper in surface waters of Ukraine: content, forms of occurrence, and regularities of migration // Ibid. — 2014. — Vol. 50, N 1. — P. 81—99.

52. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S. Dissolved carbohydrates in the surface water bodies of Ukraine // *Ibid.* — 2014. — Vol. 50, N 6. — P. 87—107.
53. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Humic substances in surface waters of the Ukraine // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2013. — Vol. 83, N 13. — P. 2715—2730.
54. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Humus substances of surface waters and the peculiarities of their distribution among various fractions // *Hydrobiol. J.* — 2013. — Vol. 49, N 5. — P. 90—111.
55. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Systematic features in the study of humic substances in natural surface waters // *J. Water Chem. and Technol.* — 2013. — Vol. 35, N 6. — P. 295—304.
56. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P. Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: The case study of rivers of the Pripyat' river basin // *Russ. J. Gen. Chem.* — 2014. — Vol. 84, №13. — P. 2572—2587.
57. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. *et al.* Metals in surface water of Ukraine: the migration forms, features of distribution between the abiotic components of aquatic ecosystems, and potential bioavailability // *Ibid.* — 2015. — Vol. 85, N 13. — P. 2965—2984.
58. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Zubenko I. B., Zubko A.V. Content and forms of metals migration in the water of the Zaporozhye reservoir // *Hydrobiol. J.* — 2010. — Vol. 46, N 6. — P. 88—106.
59. Machesky M.L., Holm T.R., Shackelford D.B. Concentrations and potential toxicity of metals and ammonia in Peoria Lake sediments and pore waters. — The report of Illinois State Water Survey Campaign. — Illinois, 2004. — 145 p.
60. Mbabazi J., Twinomuhwezi H., Wasswa J. *et al.* Speciation of heavy metals in water from the Uganda side of lake Victoria // *Int. J. Environ. Studies.* — 2010. — Vol. 67, N 1. — P. 9—15.
61. Mohiuddin K.M., Ogawa Y., Zakir H.M. *et al.* Heavy metals contamination in water and sediments of an urban river in a developing country // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* — 2011. — Vol. 8, N 4. — P. 723—736.
62. Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I. *et al.* Aquatic geochemistry of small lakes: effects of environment changes // *Geochem. Int.* — 2013. — Vol. 51, N 13. — P. 1031—1148.
63. Moiseenko T.I. The fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels // *Sci. Total Environ.* — 1999. — Vol. 236. — P. 19—39.
64. Mollema P.N., Antonellini M., Dinelli E. *et al.* The influence of flow-through saline gravel pit lakes on the hydrologic budget and hydrochemistry of a Mediterranean drainage basin // *Limnol. Oceanogr.* — 2015. — Vol. 60, N 6. — P. 2009—2025.
65. Namieśnik J., Rabajczyk A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments // *Chem. Speciation and Bioavailability.* — 2010. — Vol. 22, N 1. — P. 1—24.

66. *Neđzarek. A., Kubiak J., Tórz A., Machula S.* Heavy metals in the waters of Dąbie lake in the years 1997—2000 // *Ecol. Chem. and Engineering.* — 2006. — Vol. 13. — P. 1—7.
67. *Nkono N.A., Asubiojo O.L., Ogunsua O.A., Oluwole A.F.* Levels, sources and speciation of trace elements in the surface waters of the lagos lagoon // *Intern. J. Environ. Studies.* — 1999. — Vol. 56, N 2. — P. 215—230.
68. *Nriagu J.O., Lawson G., Wong H.K.T., Azcue J.M.* A protocol for minimizing contamination in the analysis of trace metals in Great Lakes waters // *J. Great Lakes Res.* — 1993. — Vol. 19, N 1. — P. 175—182.
69. *Nystrand M.* Element speciation and behaviour in metal-rich Boreal river and estuarine systems using ultrafiltration and chemical modelling. — Academic dissertation. — Turku (Finland). 2012. — 82 p.
70. *Odobašić A., Čatić S., Bratovčić A., Šestan I.* Speciation of Pb ions in Lake Modrac by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) // *Int. J. Basic Appl. Sci.* — 2014. — Vol. 14, N 3. — P. 1—7.
71. *Okonkwo J.O., Mothiba M.* Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa // *J. Hydrology.* — 2005. — Vol. 308. — P. 122—127.
72. *Olutona G.O., Ajaelu J.C., Dawodu M.O.* Evaluation of trace metal levels and speciation pattern in the surface water of Aiba reservoirs, after sorption on amberlite XAD-16 resin // *Rep. Opinion.* — 2012. — Vol. 4, N 10. — P. 4—13.
73. *Óvári M., Mages M., Woelfl S. et al.* Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of element inlets from mining activities at the upper Tisza catchment area, Hungary // *Spectrochim. Acta, Part B.* — 2004. — Vol. 59. — P. 1173—1181.
74. *Peakall D., Burger J.* Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors // *Ecotoxicol. Environ. Safety.* — 2003. — Vol. 56. — P. 110—121.
75. *Pirsaheb M., Khamutian R., Pourhaghighat S.* Review of heavy metal concentrations in Iranian water resources // *Int. J. Health Life Sci.* — 2015. — Vol. 1, N 1. — P. 35—45.
76. *Plöger A., Fischer E., Nirmaier H.-P. et al.* Lead and copper speciation in remote mountain lakes // *Limnol. Oceanogr.* — 2005. — Vol. 50, N 3. — P. 995—1010.
77. *Protano C., Zinna L., Giampaoli S. et al.* Heavy metal pollution and potential ecological risks in rivers: a case study from Southern Italy // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* — 2014. — Vol. 92. — P. 75—80.
78. *Reynolds B., Chapman P.J., French M.C. et al.* Major, minor, and trace element chemistry of surface waters in the Everest region of Nepal // *Biogeochemistry of seasonally snow-covered catchments. Proc. boulder symposium, July 1995. IAHS Publ.* — 1995. — N 228. — P. 405—413.
79. *Shahid M., Pinelli E., Dumata C.* Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands // *J. Hazard. Mater.* — 2012. — Vol. 219—220. — P. 1—12.

80. *Sjöstedt C.* Metal speciation in excessively limed lakes. — Stockholm: Stockholms universitet, 2008. — 46 p.
81. *Suthar S., Nema A.K., Chabukdhara M., Gupta S.K.* Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: impact of industrial and urban discharges // *J. Hazard. Materials.* — 2009. — Vol. 171. — P. 1088—1095.
82. *Tercero Espinoza L.A., Ter Haseborg E., Weber M., Frimmel F.H.* Investigation of the photocatalytic degradation of brown water natural organic matter by size exclusion chromatography // *Appl. Catalysis, B: Environmental.* — 2009. — Vol. 87. — P. 56—62.
83. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec) // *Can. J. Earth Sci.* — 1980. — Vol. 17. — P. 90—105.
84. *Valencia S., Marín J., Velásquez J. et al.* Study of pH effects on the evolution of properties of brown water natural organic matter as revealed by size-exclusion chromatography during photocatalytic degradation // *Water Res.* — 2012. — Vol. 46. — P. 1198—1206.
85. *Vicente-Martorell J.J., Galindo-Riaño M.D., García-Vargas M., Granado-Castro M.D.* Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary // *J. Hazard. Materials.* — 2009. — Vol. 162. — P. 823—836.
86. *Wiener J.G., Giesy J.P., Jr.* Concentrations of Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn in fishes in a highly organic softwater pond // *J. Fish. Res. Board Can.* — 1979. — Vol. 36. — P. 270—279.
87. *Woelfl S., Mages M., Óvári M., Geller W.* Determination of heavy metals in macrozoobenthos from the rivers Tisza and Szamos by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* — 2006. — Vol. 61. — P. 1153—1157.
88. *Zarazua G., Ávila-Pérez P., Tejeda S. et al.* Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Ibid.* — 2006. — Vol. 61. — P. 1180—1184.