

УДК 556.114:546.56(282.247)

**Линник П. М.<sup>1</sup>, Скоблей М. П.<sup>2,1</sup>, Жежеря В.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут гідробіології НАН України

<sup>2</sup>Державна екологічна інспекція у Закарпатській області, м. Ужгород

### **РОЛЬ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН У МІГРАЦІЇ МЕТАЛІВ У РІЧКАХ БАСЕЙНУ ТИСИ**

**Ключові слова:** *завислі речовини; метали; зависла й розчинна форми; річки басейну Тиси*

**Постановка та актуальність проблеми.** До завислих речовин природних поверхневих вод відносять частинки мінерального й органічного походження з розмірами, що перевершують розміри колоїдних частинок, та знаходяться у водній товщі в завислому стані. У практиці гіdroхімічних досліджень завислими вважаються всі ті речовини, що затримуються на мембранному фільтрі з діаметром пор 0,45 мкм при проходженні через нього природної води [10, 14, 17, 26].

Джерела походження завислих речовин у поверхневих водах характеризуються різноманітністю і включають, насамперед, вітрове перемішування і скаламучування донних відкладів, ерозію берегів і прилеглих ґрунтів, еолове перенесення, відмирання фіто- і зоопланктону, розкладання органічних речовин, а також продукти життєдіяльності організмів [5, 11, 17, 21].

Суспендовані частинки природних поверхневих вод, що знаходяться у складі завислої і колоїдної фракції, відіграють надзвичайно важливу роль у перенесенні багатьох хімічних елементів і органічних сполук [7, 8, 15, 23, 24]. Дуже часто відбувається їхнє концентрування у складі завислих речовин, внаслідок чого вміст багатьох із них, зокрема металів, набагато вищий, ніж у донних відкладах чи у водній фазі (у розчині) [12, 18, 26, 27]. Особлива роль у перенесенні металів належить дрібнодисперсним частинкам завислих речовин, основу яких складають гідроксиди алюмінію, феруму і мангану, оскільки саме вони характеризуються високою адсорбційною здатністю [13, 19, 23]. Зазначені гідроксиди адсорбують на своїй поверхні також і органічні речовини, завдяки чому їхня адсорбційна ємність істотно зростає [13, 19, 20].

Існує, по крайній мірі, три можливих механізми концентрування металів на завислих речовинах і донних відкладах: фізико-хімічна адсорбція з водної товщі, біологічне поглинання, зокрема бактеріями й водоростями, та седиментація на ділянках водних об'єктів з уповільненою течією [9, 16].

Підвищення вмісту завислих речовин у воді може бути причиною зміни фізичних, хімічних і біологічних властивостей водного об'єкта [6, 22]. Фізичні зміни призводять до зниження проникнення світла і, як наслідок, зменшення прогрівання води, проточності водойм в умовах седиментації завислих речовин. Зазначені зміни асоціюються з багатьма небажаними явищами, зокрема з високою вартістю обробки води з метою її очищення, зниженням навігаційної можливості каналів та зменшенням довговічності дамб і водосховищ. Хімічні зміни під впливом завислих речовин супроводжуються вивільненням забруднювальних речовин, таких як важкі метали й пестициди, а також поживних речовин, зокрема фосфору, з адсорбційних

центрів наносів у воду за найменшого порушення рівноважного стану в системі вода – завислі речовини – донні відклади. У водних об'єктах з високим вмістом завислих речовин, збагачених органічними сполуками, можливе погіршення кисневого режиму [25], що призводить до загибелі водних організмів, передусім, риб. Біологічні зміни пов'язані зі зниженням розвитку фіто- і зоопланктону, макрофітів, зменшенням розмірів і загибеллю цінних видів риб [21].

Завдяки адсорбції металів на зависях їхня міграційна здатність знижується, а за умови уповільнення течії річок, як це характерно для гирлових ділянок, відбувається ще й седиментація металів разом із завислими речовинами. Це можна розглядати як процес самоочищення водного середовища і, водночас, накопичення металів у донних відкладах.

Дослідженням співвідношення завислої й розчинної форм металів у річках басейну Тиси в межах України до недавнього часу приділялось недостатньо уваги. Найчастіше практикується визначення загальної концентрації металів у воді і їхньої розчинної форми після підкислення проб нативної води та фільтратів до рН 2,0. Однак повнота вилучення металів зі складу завислих речовин за таких умов не контролюється, а це може бути причиною отримання некоректних результатів у частині, що стосується їхнього загального вмісту у воді.

**Метою нашої роботи** стало з'ясування ролі завислих речовин у міграції металів у воді р. Тиси на різних її ділянках, а також і деяких її приток із застосуванням сучасних методів руйнування зависей та переведення їх у розчинний стан.

**Матеріали і методи досліджень.** Відбір проб води в досліджуваних річках здійснювався з поверхневого горизонту (~0,5 м). Після відбору проби доставляли в лабораторію в якомога найкоротші терміни і пропускали через мембранний фільтр для відокремлення завислих речовин. Фільтрати природної води консервували додаванням концентрованої нітратної кислоти кваліфікації «с. ч.» до рН 2,0. Масу завислих речовин визначали за різницею між масою сухого фільтра із зависсю і масою самого фільтра перед фільтруванням проб води. Висушування мембранних фільтрів із завислими речовинами здійснювали спочатку за кімнатної температури, а потім – в ексікаторі над  $\text{CaCl}_2$  до постійної маси, яку контролювали кількаретовим зважуванням на аналітичних терезах. Висушений мембранний фільтр із зависсю проходив дві стадії обробки [3]. Першою стадією було «м'яке спалювання» в суміші концентрованих нітратної та сульфатної ( $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислот кваліфікації «с.ч.» в кварцевих склянках. Для цього в стакан, де знаходився фільтр із зависсю, додавали  $2 \text{ см}^3$  концентрованої  $\text{HNO}_3$  і доводили розчин до кипіння, щоб фільтр розчинився. Після цього до одержаного розчину додавали  $1 \text{ см}^3$  концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і знову нагрівали його до кипіння для обвуглювання органічних речовин (розчин набуває чорного кольору). Для окиснення обвуглених органічних речовин до розчину додають краплинами концентровану  $\text{HNO}_3$ . Якщо розчин стає прозорим або слабо жовтуватим, стадію «м'якого спалювання» завершують. У протилежному випадку, зазначені операції повторюють. Після охолодження розчин разом із завислими речовинами, що не розчинилися, переносять у мірну пробірку і додають бідистильовану воду до об'єму  $10 \text{ см}^3$ , потім центрифугують при 5000 об/хв. протягом 15 хв. Надосадкову рідину зливають, не допускаючи скаламучування, і в ній визначають концентрацію металів. Друга стадія обробки передбачає розчинення (вилуговування) залишку завислих речовин (так звана гідротермальна обробка). Її проводять у сталевому автоклаві з фторопластовим тиглем при нагріванні у муфельній печі до  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 4,5–5 год. Осад кількісно переносять в мірний циліндр, ополіскуючи мірну

пробірку після «морого спалювання», доводять об'єм до 10 см<sup>3</sup> бідистилятом і додають 8,0 моль/дм<sup>3</sup> розчин NaOH до нейтральної реакції, а потім ще 10 см<sup>3</sup> NaOH. Розчин з осадом переносять до фторопластового тигля, а мірний циліндр ополіскують декілька разів бідистилятом і цю воду також додають до тигля з розрахунку, щоб об'єм розчину становив 25 см<sup>3</sup>. Концентрація NaOH у такому розчині становить 3,2 моль/дм<sup>3</sup>. Фторопластовий тигель переносять до сталюого автоклаву, герметично закривають і переносять до муфельної печі і нагрівають, як зазначено вище. Якщо не вдається добитися повного розчинення завислих речовин таким способом, з їхнім залишком поступають ще раз аналогічним чином. Одержаний розчин підкислюють до рН 2,0 і в ньому вимірюють концентрацію металів. Для визначення концентрації металів у розчинах після першої та другої стадій обробки завислих речовин застосовували метод атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією з використанням спектрофотометра ContrAA700. Джерелом стабільного й інтенсивного випромінювання у зазначеному спектрофотометрі була ксенонова лампа, спектр випромінювання якої безперервний у спектральному діапазоні 190–900 нм. Детектор ССД-матричний з підвищеною УФ-чутливістю і високою квантовою ефективністю.

**Результати досліджень та їхнє обговорення.** Нижче (таблиця) наведено результати досліджень співвідношення завислої й розчиненої форм металів у воді р. Тиси та деяких її приток. Можна перекоонатися, що завислі речовини істотним чином впливають на міграцію металів. Масова частка кадмію у їхньому складі становить 30,0–88,5% Cd<sub>заг</sub>, купруму – 16,3–70,2% Cu<sub>заг</sub>, плюмбуму – 29,8–71,7% Pb<sub>заг</sub>, цинку – 35,8–59,1% Zn<sub>заг</sub>, нікелю – 17,8–50,0% Ni<sub>заг</sub> і хрому – 30,0–89,4% Cr<sub>заг</sub>. Про помітну роль завислих речовин у перенесенні металів річками басейну Тиси свідчать також наведені на рис. 1 усереднені величини вмісту металів у складі завислих речовин. Найменша частка завислої форми характерна для нікелю, купруму й цинку (в середньому по басейну 37,7, 40,3 та 45,7% від їхнього загального вмісту у воді). Зазначені метали переносяться більшою мірою у розчиненому стані.

Водночас, вміст завислих речовин у відібраних пробах води був порівняно невисоким (рис. 2). Можна припустити, що з його зростанням частка завислої форми металів збільшуватиметься, хоча це залежить значною мірою від того, які за розміром частинки зависей переважатимуть. Дрібнодисперсні частинки можуть переносити на собі значно більші кількості металів, ніж крупнодисперсні.

Необхідно зазначити, що коректна оцінка співвідношення завислої й розчинної форм металів чи то у водоймах, чи то у водотоках можлива лише за умови проведення надійної пробопідготовки завислих речовин, у складі яких знаходяться метали. Дуже часто у процесі такої пробопідготовки обмежуються лише стадією «морого спалювання» або ж взагалі лише підкисленням свіжовідібраних проб води до рН 2,0. Безперечно, у такому випадку не досягається повне вилучення металів зі складу завислих речовин. Тому одержані результати не відтворюють реальну картину розподілу металів між завислою і розчиненою формами. За таких умов спотворюється оцінка співвідношення цих важливих форм металів і недооцінюється роль завислих речовин у їхній міграції.

Нами проведено розрахунки, які дають можливість оцінити частки металів, що вилучаються зі складу завислих речовин на першій та другій стадіях їхньої обробки. Результати цих розрахунків наведено на рис. 3. Після стадії «морого спалювання» вилучається в середньому кадмію – 61,3% від загального вмісту у складі завислих речовин (Cd<sub>зав</sub>), купруму – 35,2 Cu<sub>зав</sub>, плюмбуму – 51,6% Pb<sub>зав</sub>,

**Таблиця. Концентрація та співвідношення завислої й розчиненої форм металів у воді річок басейну Тиси**

Водні об'єкти	M <sub>заг</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	M <sub>зав</sub>		M <sub>розч</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>
<b>Кадмій</b>					
р. Тиса, с. Ділове	<u>0,18–3,24</u> 1,65	<u>0,01–3,04</u> 1,46	88,5	<u>0,17–0,20</u> 0,19	11,5
р. Тиса, м. Тячів	<u>0,17–1,58</u> 0,56	<u>0,04–1,34</u> 0,39	69,6	<u>0,06–0,24</u> 0,17	30,4
р. Тиса, с.м.т. Солотвино	0,10	0,03	30,0	0,07	70,0
р. Тиса, с.м.т. Вилок	0,10	0,045	45,0	0,055	55,0
р. Тиса, м. Чоп	<u>0,04–1,00</u> 0,34	<u>0,02–0,79</u> 0,19	55,9	<u>0,04–0,22</u> 0,15	44,1
р. Уж, с. Сторожниця	<u>0,42–5,86</u> 2,27	<u>0,12–5,25</u> 1,86	81,9	<u>0,30–0,61</u> 0,41	18,1
р. Латориця, с. Страж	<u>0,09–0,142</u> 0,116	<u>0,03–0,04</u> 0,038	32,8	<u>0,05–0,102</u> 0,078	67,2
р. Улічка	<u>0,09–0,10</u> 0,095	<u>0,04–0,057</u> 0,049	51,6	<u>0,043–0,05</u> 0,046	48,4
р. Убля	<u>0,23–0,26</u> 0,25	<u>0,19–0,22</u> 0,21	84,0	<u>0,036–0,042</u> 0,04	16,0
<b>Усереднені величини по басейну</b>			<b>59,9</b>	<b>40,1</b>	
<b>Купрум</b>					
р. Тиса, с. Ділове	<u>1,35–15,0</u> 7,3	<u>0,26–10,23</u> 4,00	54,8	<u>1,09–4,74</u> 3,30	45,2
р. Тиса, м. Тячів	<u>1,3–18,37</u> 9,47	<u>0,38–12,19</u> 4,81	50,8	<u>0,92–7,62</u> 4,66	49,2
р. Тиса, с.м.т. Солотвино	1,32	0,36	27,3	0,96	72,7
р. Тиса, с.м.т. Вилок	<u>1,73–9,07</u> 5,35	<u>0,38–2,74</u> 1,50	28,0	<u>1,35–6,33</u> 3,85	72,0
р. Тиса, м. Чоп	<u>1,75–14,57</u> 5,76	<u>0,19–7,64</u> 1,74	30,2	<u>0,91–6,93</u> 4,02	69,8
р. Уж, с. Сторожниця	<u>2,77–5,48</u> 4,14	<u>0,79–2,34</u> 1,60	37,1	<u>1,98–3,14</u> 2,54	62,9
р. Латориця, с. Страж	<u>9,71–13,94</u> 11,83	<u>1,41–2,44</u> 1,93	16,3	<u>8,3–11,5</u> 9,9	83,7
р. Улічка	<u>1,96–2,12</u> 2,04	<u>0,93–1,04</u> 0,99	48,3	<u>1,03–1,08</u> 1,06	51,7
р. Убля	<u>1,27–1,35</u> 1,31	<u>0,84–1,0</u> 0,92	70,2	<u>0,35–0,43</u> 0,39	29,8
<b>Усереднені величини по басейну</b>			<b>40,3</b>	<b>59,7</b>	
<b>Плюмбум</b>					
р. Тиса, с. Ділове	<u>5,38–14,17</u> 9,51	<u>0,9–6,75</u> 2,90	30,5	<u>4,33–8,09</u> 6,61	69,5
р. Тиса, м. Тячів	<u>2,28–16,52</u> 7,46	<u>0,09–7,94</u> 3,24	43,4	<u>1,89–8,58</u> 4,22	56,6
р. Тиса, с.м.т. Солотвино	6,73	4,21	62,6	2,52	37,4
р. Тиса, с.м.т. Вилок	3,2	1,4	43,8	1,8	56,2

Продовження табл.

Водні об'єкти	M <sub>заг</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	M <sub>зав</sub>		M <sub>розч</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>
<b>Плюмбум</b>					
р. Тиса, м. Чоп	<u>4,67–12,71</u> 7,79	<u>0,88–4,32</u> 2,32	29,8	<u>2,36–8,39</u> 5,47	70,2
р. Уж, с. Сторожниця	<u>4,15–10,33</u> 6,98	<u>2,55–6,71</u> 4,65	66,6	<u>1,60–3,62</u> 2,33	33,4
р. Латориця, с. Страж	<u>2,66–2,83</u> 2,75	<u>1,36–1,63</u> 1,50	54,5	<u>1,2–1,3</u> 1,25	45,5
р. Улічка	<u>2,7–4,3</u> 3,5	<u>1,75–3,26</u> 2,51	71,7	<u>0,95–1,04</u> 0,99	28,3
р. Убля	<u>1,36–2,37</u> 1,87	<u>0,82–1,61</u> 1,22	65,2	<u>0,54–0,76</u> 0,65	34,8
<b>Усереднені величини по басейну</b>			<b>52,0</b>		<b>48,0</b>
<b>Цинк</b>					
р. Тиса, с. Ділове	<u>8,80–32,82</u> 22,60	<u>1,80–18,0</u> 11,4	50,4	<u>7,0–18,41</u> 11,2	49,6
р. Тиса, м. Тячів	<u>9,87–30,12</u> 18,6	<u>6,14–21,50</u> 11,0	59,1	<u>3,73–9,27</u> 7,6	40,9
р. Тиса, с.м.т. Солотвино	5,0	2,48	49,6	2,52	50,4
р. Тиса, с.м.т. Вилоч	<u>9,43–12,41</u> 10,92	<u>4,15–4,18</u> 4,17	38,2	<u>5,26–8,26</u> 6,75	61,8
р. Тиса, м. Чоп	<u>7,29–52,22</u> 28,33	<u>5,15–15,89</u> 10,15	35,8	<u>2,14–36,33</u> 18,18	64,2
р. Уж, с. Сторожниця	<u>5,66–12,15</u> 8,00	<u>1,29–5,27</u> 3,00	37,5	<u>3,26–6,88</u> 5,0	62,5
р. Латориця, с. Страж	<u>35,0–42,35</u> 38,68	<u>13,0–18,25</u> 15,63	40,4	<u>22,0–24,1</u> 23,05	59,6
р. Улічка	<u>4,36–5,30</u> 4,84	<u>2,53–2,90</u> 2,72	56,2	<u>1,83–2,40</u> 2,12	43,8
р. Убля	<u>22,63–24,10</u> 23,36	<u>9,73–10,77</u> 10,25	43,9	<u>12,9–13,33</u> 13,11	56,1
<b>Усереднені величини по басейну</b>			<b>45,7</b>		<b>54,3</b>
<b>Нікель</b>					
р. Тиса, с. Ділове	<u>1,23–8,90</u> 3,93	<u>0,17–1,59</u> 0,7	17,8	<u>1,06–7,31</u> 3,23	82,2
р. Тиса, м. Тячів	<u>1,12–5,73</u> 3,30	<u>0,12–2,87</u> 1,14	34,5	<u>1,0–3,25</u> 2,16	65,5
р. Тиса, с.м.т. Солотвино	1,13	0,3	26,5	0,83	73,5
р. Тиса, с.м.т. Вилоч	<u>1,98–3,61</u> 2,80	<u>0,39–0,89</u> 0,64	22,9	<u>1,59–2,72</u> 2,16	77,1
р. Тиса, м. Чоп	<u>0,78–21,69</u> 9,39	<u>0,22–7,93</u> 3,37	35,9	<u>0,65–15,29</u> 6,08	64,1
р. Уж, с. Сторожниця	<u>2,63–13,6</u> 7,14	<u>0,63–5,78</u> 2,84	39,8	<u>2,0–7,82</u> 4,30	60,2
р. Латориця, с. Страж	<u>1,99–2,78</u> 2,39	<u>0,89–1,42</u> 1,16	48,5	<u>1,1–1,36</u> 1,23	51,5
р. Улічка	<u>1,64–1,99</u> 1,82	<u>0,8–1,02</u> 0,91	50,0	<u>0,84–0,97</u> 0,91	50,0

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2015. – Т.4(39)

Продовження табл.

Водні об'єкти	M <sub>заг</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	M <sub>зав</sub>		M <sub>розч</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% M <sub>заг</sub>
<b>Нікель</b>					
р. Убля	<u>1,56–2,16</u> 1,86	<u>0,66–1,04</u> 0,85	45,7	<u>0,9–1,12</u> 1,01	54,3
<b>Усереднені величини по басейну</b>			<b>37,7</b>	<b>62,3</b>	
<b>Хром</b>					
р. Тиса, с. Ділове	<u>0,34–0,64</u> 0,47	<u>0,29–0,57</u> 0,42	89,4	<u>0,03–0,07</u> 0,05	10,6
р. Тиса, м. Тячів	<u>0,16–1,36</u> 0,70	<u>0,05–0,78</u> 0,49	70,0	<u>0,08–0,58</u> 0,21	30,0
р. Тиса, с.м.т. Солотвино	×	×	×	×	×
р. Тиса, с.м.т. Вилок	<u>0,69–0,76</u> 0,72	<u>0,37–0,52</u> 0,44	61,1	<u>0,24–0,32</u> 0,28	38,9
р. Тиса, м. Чоп	<u>0,35–1,9</u> 0,78	<u>0,05–0,53</u> 0,36	46,2	<u>0,08–1,37</u> 0,42	53,8
р. Уж, с. Сторожниця	<u>1,3–4,84</u> 2,84	<u>0,6–3,15</u> 1,88	66,2	<u>0,5–1,69</u> 0,96	33,8
р. Латориця, с. Страж	<u>2,6–4,53</u> 3,57	<u>0,9–2,34</u> 1,62	45,4	<u>1,7–2,19</u> 1,95	54,6
р. Улічка	<u>5,3–8,0</u> 6,64	<u>1,9–2,08</u> 1,99	30,0	<u>3,4–5,9</u> 4,65	70,0
р. Убля	<u>0,9–3,51</u> 2,21	<u>0,4–2,53</u> 1,47	66,5	<u>0,5–0,98</u> 0,74	33,5
<b>Усереднені величини по басейну</b>			<b>59,4</b>	<b>40,6</b>	

**Примітки:** M<sub>заг</sub>, M<sub>зав</sub>, M<sub>розч</sub> – концентрація загального металу, його завислої і розчинної форм; над ризикою – граничні величини, під ризикою – середні значення; × – визначення не проводились.

цинку – 58,8% Zn<sub>зав</sub>, нікелю – 66,4% Ni<sub>зав</sub>, хрому – 46,3% Cr<sub>зав</sub>. Це можуть бути метали, що адсорбовані на поверхні завислих речовин, зокрема гідроксидів феруму, мангану та алюмінію. Частина металів може знаходитися у складі так званої органічної складової зависей, і тоді вони порівняно легко вивільнюються у середовищі сильних кислот, до того ж ще й концентрованих. Для гірських річок частка органічної складової зависей, напевно, незначна. Отже, мова йде про вилучення зі складу завислих речовин порівняно легкосорбованої фракції металів. Після стадії гідротермальної обробки зависей вилучається важкодоступна фракція металів, що можуть знаходитися у кристалічній ґратці мінералів. У цьому випадку практично повне руйнування завислих речовин досягається лише за більш жорстких умов обробки. Вивільнення металів зі складу так званої залишкової фракції зависей може досягатись за їхньої обробки в суміші 48%-ної фтористоводневої (HF) і 70%-ної хлорної (HClO<sub>4</sub>) кислот при нагріванні [1, 2] або при сплавленні з сумішшю натрію тетраборату (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) і натрію карбонату (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) у платиновому тиглі за температури 900 °C [1, 4]. Сплавлення завислих речовин, як зазначено, потребує використання дороговартісних платинових тиглів та значних витрат електроенергії.

Цілком очевидно, що ступінь руйнування завислих речовин на першій та другій стадіях пробопідготовки залежить, з одного боку, від їхнього походження, а

відповідно й складу, а з іншого – від розподілу металів між різними фракціями зависей. Наприклад, відомо, що переважна частина Cu(II) у складі зависей і донних відкладів часто знаходиться в органічній і залишковій походження фракціях. Тому у такому випадку повне вилучення купруму можливе лише за умови двостадійної їхньої обробки. Це може стосуватися й інших металів, у тому числі й досліджуваних у цій роботі.

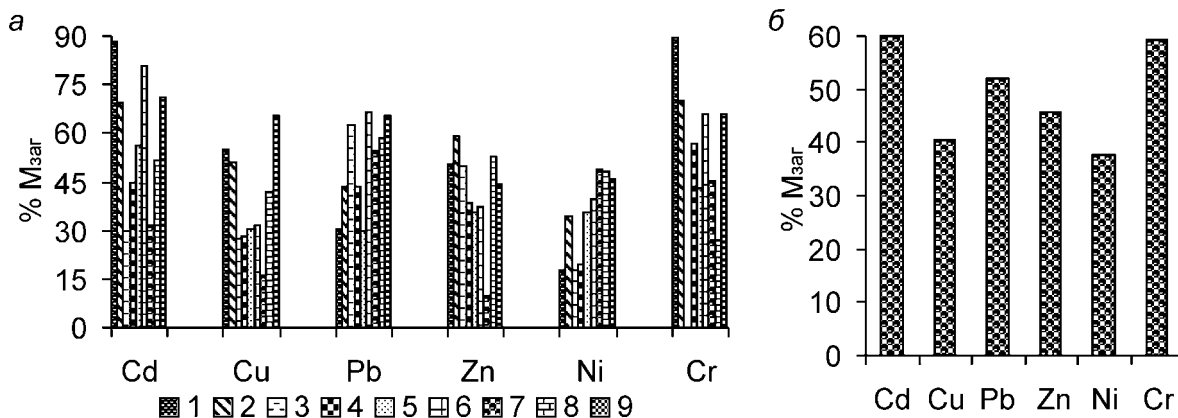


Рис. 1. Масова частка завислої форми металів ( $M_{зав}$ ) у воді р. Тиси та деяких її приток (а) та усереднена масова частка зазначеної форми металів у річках басейну Тиси (б). 1–5 – р. Тиса на різних ділянках (с. Ділове, м. Тячів, смт Солотвино, смт Вилок, м. Чоп), 6 – р. Уж, с. Сторожниця, 7 – р. Латориця, с. Страж, 8 – р. Улічка, 9 – р. Убля

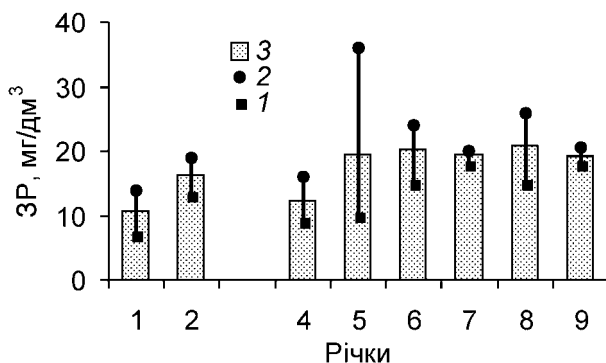


Рис. 2. Граничні (1, 2) та середні (3) величини вмісту завислих речовин (ЗР) у воді річок Тиса (1 – с. Ділове, 2 – м. Тячів, 3 – смт Солотвино, 4 – смт Вилок, 5 – м. Чоп), Уж (6 – с. Сторожниця), Латориця (7 – с. Страж), Улічка (8) й Убля (9)

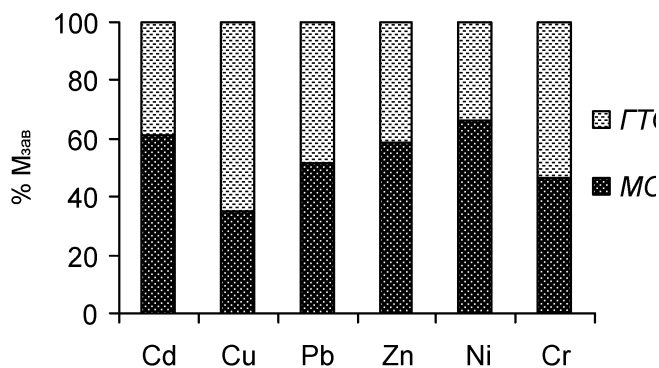


Рис. 3. Співвідношення різних фракцій металів у складі завислих речовин у річках басейну р. Тиси (за усередненими величинами). МС і ГТО – відповідно частки металів, що вилучаються зі складу зависей після «мокрого спалювання» (МС) та гідротермальної обробки (ГТО) завислих речовин

У складі завислих речовин певна частина адсорбованої форми металу може десорбуватися при підкисленні води до pH~2, яку слід віднести до слабо адсорбованої завислої форми. Решта металу, що вивільняється зі складу завислих речовин лише після «многого спалювання», без урахування вище зазначеної форми, належить до міцно адсорбованої завислої форми. Встановлено, що частка слабо адсорбованої завислої форми серед досліджуваних металів зменшувалась в ряду Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>Cr (за середніми значеннями від 29,1 (Cd) до 6,3% (Cr) від їхньої загальної концентрації у воді; рис. 4). Відносний вміст міцно адсорбованої завислої форми зазначених металів знижувався в середньому від 19,5 до 5,9% в ряду Ni>Cr>Cd>Zn>Pb>Cu, а частка Cr, Pb, Cu, Zn, Ni і Cd у складі кристалічних ґраток мінералів становила за середніми величинами відповідно 28,3, 28,0, 26,6, 18,2, 12,7 і 10,2% від їхнього загального вмісту (рис. 4). Хоча інтервал відносного вмісту кожного з досліджуваних металів у цих трьох формах доволі широкий. Розраховані нами середні величини свідчать про те, що здатність металів до десорбції під час підкислення води знижується в ряду Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>Cr. Ці результати досліджень важливі для оцінки потенційної трансформації завислої форми металів в розчинну, а також ролі завислих речовин в їхній детоксикації у водному середовищі.

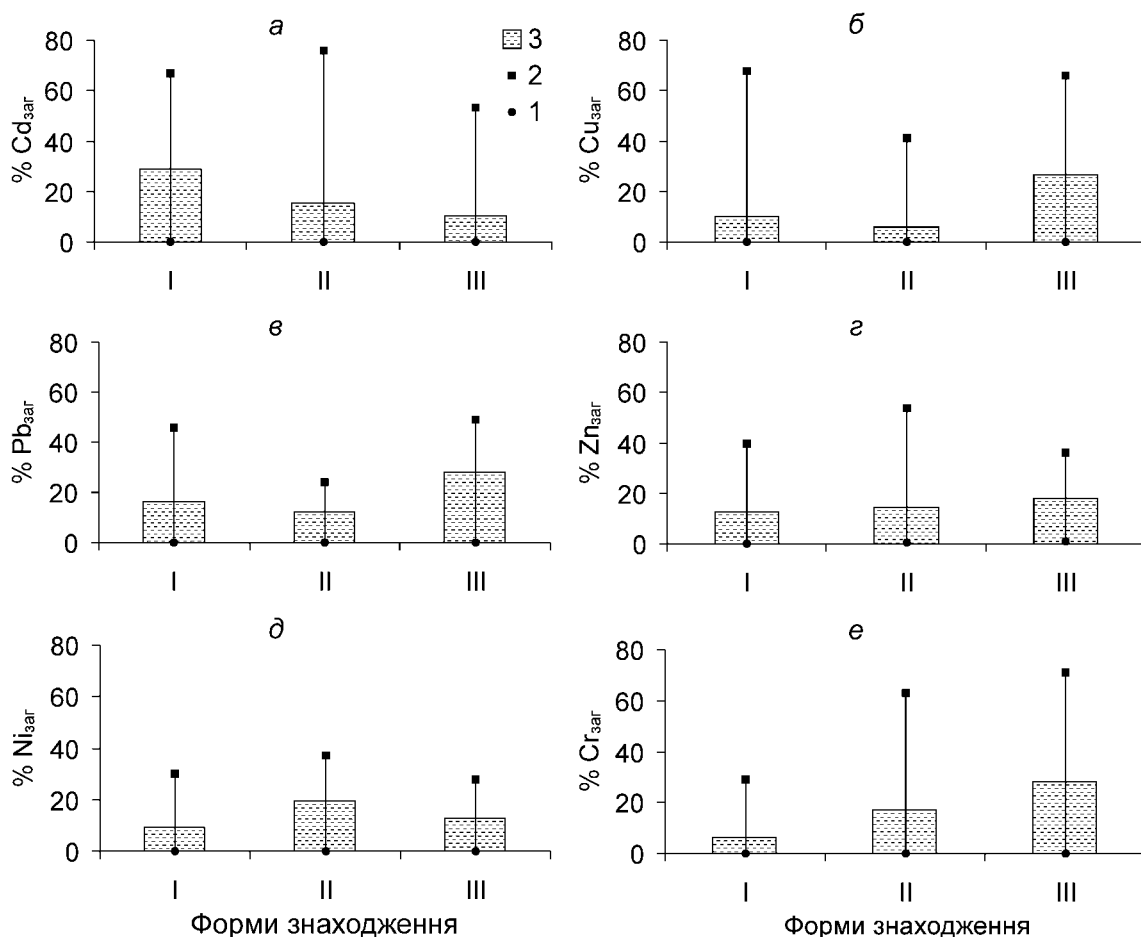


Рис. 4. Частка різних форм знаходження металів Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr (а–е) у складі завислих речовин відносно їхньої загальної концентрації у воді досліджуваних річок басейну Тиси. I і II – слабо і міцно адсорбована форми металу, III – форма металу, яка входить до складу кристалічних ґраток мінеральних частинок; 1–2 – граничні, 3 – середні величини



**Висновки.** Результати проведених досліджень свідчать про те, що завислі речовини відіграють помітну роль у поведінці та міграції металів у воді як самої р. Тиси, так і її приток. Частка металів у складі зависей коливається в широких межах, складаючи 30,0–88,5% Cd<sub>заг</sub>, 16,3–70,2% Cu<sub>заг</sub>, 29,8–71,7% Pb<sub>заг</sub>, 35,8–59,1% Zn<sub>заг</sub>, 17,8–50% Ni<sub>заг</sub> і 30–89,4% Cr<sub>заг</sub>. У річках басейну Тиси усереднена масова частка завислої форми Cd, Cu, Pb, Zn, Ni і Cr становить відповідно 59,9, 40,3, 52,0, 45,7, 37,7 і 59,4% загальної їхньої концентрації у воді. Застосування методики —“мокрого спалювання” для руйнування завислих речовин, як це часто використовується у практиці гідрохімічних досліджень, не забезпечує повноту вилучення металів з їхнього складу. Безперечно, ступінь вилучення залежить від низки чинників, але найважливішими з них виступають компонентний склад завислих речовин та міцність зв'язування самих металів ними. Якщо домінує мінеральна складова зависей, але метали адсорбовані переважно на їхній поверхні, то у сильноокислому середовищі вони переходять у розчин. Подібна ситуація можлива, коли метали знаходяться в основному у складі органічної складової (водорості, детрит тощо), яка становить помітну частку або домінує серед завислих речовин. Для гірських річок органічна складова зависей незначна, тому у цьому випадку слід допускати, що у процесі “мокрого спалювання” вилучаються метали, адсорбовані на поверхні та порівняно слабо утримуються завислими частинками. У деяких випадках досягалось навіть повне вилучення металів на цій стадії. В результаті гідротермальної обробки залишку завислих речовин відбувається повне вилучення металів з їхнього складу, причому частка цієї фракції була доволі помітною. Зумовлено це практично повним руйнуванням зависей.

#### Список літератури

1. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок: пер. с англ. / [под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова]. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
3. Пат. 107989 Україна, МПК<sup>51</sup> (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: П.М. Линник, В.А. Жежеря, Дика Т.П.; власник Інститут гідробіології НАН України. – № а 2013 05219; заяв. 23.04.2013; опубл. 10.03.15, Бюл. № 5.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1977. – 541 с.
5. Allard T. Nature and properties of suspended solids in the Amazon Basin / T. Allard, M. Ponthieu, T. Weber et al. // Bull. Soc. géol. France. – 2002. – Vol. 173, N 1. – P. 67–75.
6. Bilotta G.S. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota / G.S. Bilotta, R.E. Brazier // Water Res. – 2008. – Vol. 42. – P. 2849–2861.
7. Buffle J. Environment particles / J. Buffle, H.P. Van Leeuwen. – Lewis Publishers. – 1993. – Vol. 2. – 448 p.
8. Droppo I.G. The state of suspended sediments in the freshwater fluvial environment: a method of analysis / I.G. Droppo, E.D. Ongley // Water Res. – 1992. – Vol. 26, N 1. – P. 65–72.
9. Hart B.T. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review / B.T. Hart // Hydrobiologia. – 1982. – Vol. 91. – P. 299–313.
10. Horowitz A.J. Comparison of methods for the concentration of suspended sediment in river water for subsequent chemical analysis / A.J. Horowitz // Environ. Sci. Technol. – 1988. – Vol. 20. – P. 155–160.
11. Jones J.R. Suspended solids in Missouri reservoirs in relation to catchment features and internal processes / J.R. Jones, M.F. Knowlton // Water Res. – 2005. – Vol. 39. – P. 3629–3635.
12. Juračić M. The role of suspended matter in the biogeochemical cycles in the Adige river estuary (Northern Adriatic Sea) / M. Juračić, L.M. Vitturi, S. Rabitti, G. Rampazzo // Estuar. Coast. Shelf Sci. – 1987. – Vol. 24. – P. 349–362.
13. Karlsson S. Characterization of suspended solids in a stream receiving acid mine effluents, Bersbo, Sweden / S. Karlsson, B.

Allard, K. Håkansson // Applied Geochem. – 1988. – Vol. 3. – P. 345–356. **14.** Laxen D.P.H. Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters / D.P.H. Laxen, I.M. Chandler // Anal. Chem. – 1982. – Vol. 54. – P. 1350–1355. **15.** Matoug I.O.M. Analysis of suspended solids in river water to assess their role in metal transport / I.O.M. Matoug // PhD thesis. – Glasgow: University of Glasgow. – 2012. – 225 p. **16.** Mehta S.K. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects / S.K. Mehta, J.P. Gaur // Critical Reviews in Biotechnology. – 2005. – Vol. 25. – P. 113–152. **17.** Ödman F. Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements / F. Ödman, T. Ruth, C. Pontér // Applied Geochem. – 1999. – Vol. 14. – P. 301–317. **18.** Park G.S. The role and distribution of total suspended solids in the macrotidal coastal waters of Korea / G.S. Park // Environ. Monit. Assess. – 2007. – Vol. 135. – P. 153–162. **19.** Pintilie S. Modelling and simulation of heavy metals transport in water and sediments / S. Pintilie, L. Brânză, C. Bețianu et al. // Environmental Engineering and Management Journal. – 2007. – Vol. 6, N 2, 153–161. **20.** Shi B. Modelling copper partitioning in surface waters / B. Shi, H.E. Allen, M.T. Grassi, H. Ma // Water Res. – 1998. – Vol. 32, N. 12. – P. 3756–3764. **21.** Sorensen D.L. Suspended and dissolved solids effects on freshwater biota: a review / D.L. Sorensen, M.M. McCarthy, E.J. Middlebrooks, D.B. Porcella // Research reports of the office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency / Ecological Research Series. – Utah State University. – 1977. – 76 p. **22.** Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // Anal. Chem. – 1979. – Vol. 51. – P. 844–851. **23.** Turner A. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles / A. Turner, G.E. Millward // Estuar. Coast. Shelf Sci. – 2002. – Vol. 55. – P. 857–883. **24.** Wang Z. Concentrations of some heavy metals in water, suspended solids, and biota species from Maluan Bay, China and their environmental significance / Z. Wang, C. Yan, Q. Pan, Y. Yan // Environ. Monit. Assess. – 2011. – Vol. 175. – P. 239–249. **25.** Wilson P.C. Water quality notes: water clarity (turbidity, suspended solids, and color) / P.C. Wilson // University of Florida: IFAS Extension. – 2013. – SL314. – 8 p. **26.** Yong R. Suspended particulate and colloidal matter in natural waters / R. Yong, F.U. Jia-mo, S. Guo-ying, R. Beckett, B.T. Hart // J. Environ. Sci. – 2000. – Vol. 12, N 2. – P. 129–137. **27.** Zhu G.W. Heavy-metal contents in suspended solids of Meiliang Bay, Taihu Lake and its environmental significances / G.W. Zhu, Q.Q. Chi, B.Q. Qin, W.M. Wang // J. Environ. Sci. – 2005. – Vol. 17, N 4. – P. 672–675.

#### **Роль завислих речовин у міграції металів у річках басейну Тиси**

**Линник П.М., Скоблей М.П., Жежеря В.А.**

*Розглянуто результати досліджень ролі завислих речовин у міграції Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr у річці Тисі та деяких її притоках. Показано, що у складі зависей знаходиться 30,0–88,5% Cd<sub>зав</sub> (у середньому 59,9%), 16,3–70,2% Cu<sub>зав</sub> (40,3%), 29,8–71,7% Pb<sub>зав</sub> (52,0%), 35,8–59,1% Zn<sub>зав</sub> (45,7%), 17,8–50,0% Ni<sub>зав</sub> (37,7%) і 30,0–89,4% Cr<sub>зав</sub> (59,4%). "Мокре спалювання" завислих речовин як один із способів їхнього руйнування не забезпечує повного вивільнення металів зі складу зависей. Ступінь вилучення Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr на цій стадії обробки завислих речовин становить у середньому 61,3, 35,2, 51,6, 58,8, 66,4 та 46,3% від їхнього загального вмісту у складі зависей. Цілком вірогідно, що вилучення відбувається переважно за рахунок поверхнево зв'язаних зависями металів. Повне вилучення металів зі складу зависей досягається лише після другої стадії їхньої обробки – гідротермальної. Це важкодоступна фракція металів, що можуть знаходитися у кристалічній ґратці мінералів.*

**Ключові слова:** завислі речовини; метали; зависла й розчинна форми; річки басейну Тиси.

#### **Роль взвешенных веществ в миграции металлов в реках бассейна Тисы**

**Линник П.Н., Скоблей М.П., Жежеря В.А.**

*Рассмотрены результаты исследований роли взвешенных веществ в миграции Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr в реке Тиса и некоторых ее притоках. Показано, что в составе взвесей находится 30,0–88,5% Cd<sub>общ</sub> (в среднем 59,9%), 16,3–70,2% Cu<sub>общ</sub> (40,3%), 29,8–71,7% Pb<sub>общ</sub> (52,0%), 35,8–59,1% Zn<sub>общ</sub> (45,7%), 17,8–50,0% Ni<sub>общ</sub> (37,7%) и 30,0–89,4% Cr<sub>общ</sub> (59,4%). "Мокрое сжигание" как один из способов их разрушения не обеспечивает полного высвобождения металлов из состава взвесей. Степень извлечения Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr на этой стадии обработки взвешенных*

веществ составляет в среднем 61,3, 35,2, 51,6, 58,8, 66,4 и 46,3% их общего содержания в составе взвесей. Вполне вероятно, что извлечение происходит преимущественно за счет поверхностно связанных взвесьями металлов. Полное извлечение металлов из состава взвесей достигается лишь после второй стадии их обработки – гидротермальной. Это тяжелодоступная фракция металлов, которые могут находиться в кристаллической решетке минералов.

**Ключевые слова:** взвешенные вещества; металлы; взвешенная и растворенная формы; реки бассейна Тисы.

#### **Role of the suspended matter in metal migration in the rivers of the Tisza River basin**

**Linnik P.N., Skobley M.P., Zhezherya V.A.**

*Results of researches of a role of the suspended matter in migration of Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr in the river of the Tisza River and its some tributaries are considered. It is shown, that in composition of suspensions there are 30,0–88,5% Cd<sub>tot</sub> (on the average 59,9%), 16,3–70,2% Cu<sub>tot</sub> (40,3%), 29,8–71,7% Pb<sub>tot</sub> (52,0%), 35,8–59,1% Zn<sub>tot</sub> (45,7%), 17,8–50,0% Ni<sub>tot</sub> (37,7%) and 30,0–89,4% Cr<sub>tot</sub> (59,4%). "Wet combustion" as one of methods of their destruction does not provide full liberation of metals from suspension composition. The degree of extraction Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr at this stage of processing of the suspended matter is in average 61,3, 35,2, 51,6, 58,8, 66,4 and 46,3%% of their total content in suspension composition. It is quite probably, that extraction occurs mainly due to metals superficially connected by suspensions. Full extraction of metals from suspension composition is reached only after hydrothermal processing as the second stage. This fraction is high-available because metals can be in a crystal lattice of minerals.*

**Keywords:** suspended matter; metals; suspended and dissolved forms; the rivers of Tisza River basin.

**Надійшла до редколегії 06.11.2015**