

УДК 504.4.054:556.114(282.243.742)

П. Н. Линник¹, М. П. Скоблей², В. А. Жежеря¹**СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ РАСТВОРЕННОЙ И
ВЗВЕШЕННОЙ ФОРМАМИ В ВОДЕ РЕК БАСЕЙНА
ТИСЫ**

В статье рассмотрены результаты исследований содержания растворенной и взвешенной форм ряда тяжелых металлов в воде рек бассейна Тисы за период 2015—2016 гг. Установлено, что общая концентрация Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr в воде исследованных рек находилась в широком интервале величин, составляя соответственно 0,03—5,90, 0,9—18,4, 0,7—16,5, 2,3—52,2, 0,3—21,7 и 0,1—8,0 мкг/дм³. Концентрация металлов в растворенной форме, как наиболее биодоступной для гидробионтов, составляла соответственно 0,04—0,61, 0,06—11,5, 0,5—8,6, 1,0—36,3, 0,1—15,3 и 0,03—5,9 мкг/дм³. В предшествующие годы концентрация Cu, Pb и Zn была выше, а особенно после аварий на металлургических предприятиях, когда их содержание в растворенной форме достигало соответственно 30—110, 16—24 и 40—120 мкг/дм³. Установлено, что Cd и Cr мигрируют преимущественно в составе взвешенных веществ, доля которых колеблется в пределах 40,0—81,7 и 25,5—64,7% от общего их содержания. Остальные исследуемые металлы переносятся главным образом в растворенном состоянии. Относительное содержание слабо адсорбированной фракции Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr в составе взвешенной формы составляет в среднем 53,3, 23,2, 29,2, 28,3, 22,0 и 12,2%. В составе кристаллических решеток минеральных частиц доля исследованных металлов достигает в среднем соответственно 18,7, 62,9, 49,4, 40,2, 30,8 и 55,0%. По результатам предварительных исследований установлено, что в растворенной форме исследуемые металлы, кроме меди, находятся преимущественно в нейтральной фракции (52—83%). Относительное содержание меди в составе анионной фракции составляет около 55% ее растворенной формы.

Ключевые слова: формы нахождения, кадмий, медь, свинец, цинк, никель, хром, реки бассейна Тисы.

Река Тиса — наибольший по площади и длине и второй по водности после р. Савы приток Дуная. Площадь бассейна этой реки составляет 157 186 км², а ее длина — 966 км, в том числе в пределах Украины — 265 км. Сток р. Тисы формируется на территории четырех государств и распределяется следующим образом: Румыния — 51%, Украина — 25,6%, Венгрия — 10% и Словакия — 13,4%. Большая часть годового стока (почти 70%) приходится на зимний и весенний сезоны, а около 30% — на летний и осенний. Бассейн р. Тисы на территории Украины, а это преимущественно его правобережная часть, находится в пределах Закарпатской области. Площадь водо-

© П. Н. Линник, М. П. Скоблей, В. А. Жежеря, 2017

сбора реки на украинской территории составляет 12,8 тыс. км². В бассейне Тисы протекает 9426 рек, включая ручьи, большинство из которых относится к малым рекам со средней длиной 2 км и площадью водосбора 1,2 км². Лишь 152 реки имеют длину более 10 км, а 4 из них (Тиса, Латорица, Уж, Боржава) — более 100 км [4, 5]. В пределах Украины общие водные ресурсы бассейна Тисы составляют 13,3 км³ в средний по водности год, из которых 7,92 км³ формируются за счет местного стока. К наибольшим правым притокам Тисы относятся реки Уж (133 км), Латорица (191 км), Боржава (106 км), Рика (80 км) и Тересва (56 км) [4]. От своего истока до окончательного выхода на территорию Венгрии р. Тиса протекает либо по территории Украины, либо формирует государственную границу с соседними странами.

Природная специфика бассейна р. Тисы состоит в том, что его украинская часть находится в верховьях бассейна, где преимущественно и формируется химический состав воды. Паводки — обычное явление для р. Тисы [11]. Как правило, они происходят ежегодно по 3—6 раз в течение всех сезонов и характеризуются различной высотой. Еще одной особенностью бассейна реки являются вулканические отложения в пределах полиметаллических образований и руд Карпат, которые стали причиной повышения концентрации некоторых тяжелых металлов, в частности хрома, кадмия, меди и некоторых других, в поверхностных и подземных водах из-за высокой растворимости их сульфатов [5]. Источники полезных ископаемых, где добывают цинк и свинец, находятся на территории бассейна вблизи населенных пунктов Мужиево и Берегово. Отстойники и хвостохранилища могут рассматриваться как потенциальные источники загрязнения поверхностных и грунтовых вод указанными металлами не только в периоды работы добывающих предприятий, но и после их консервации.

Разнообразные химические вещества с выраженными токсическими свойствами, в том числе и соединения тяжелых металлов, попадают непосредственно в поверхностные воды бассейна р. Тисы вследствие техногенных аварий, которые регулярно происходят в Румынии, а также с неочищенными или недостаточно очищенными коммунально-бытовыми и промышленными сточными водами [2, 23, 21, 27]. Особую опасность представляют техногенные аварии и непредвиденные сбросы сточных вод горнодобывающих предприятий Румынии. Так, например, в первой половине марта 2000 г. при попадании загрязненных вод из хвостохранилища горнодобывающего предприятия Бая-Борша в р. Тису концентрация марганца в воде достигала 0,45—0,50 мг/дм³, меди — 0,07—0,09 мг/дм³, свинца — 0,8 мг/дм³ и цинка — 0,3 мг/дм³. При повторном загрязнении, которое произошло в конце марта 2000 г., концентрации перечисленных металлов были еще выше (Mn — 0,65 мг/дм³, Pb — 1,4 мг/дм³, Cu — 0,2 мг/дм³ и Zn — 2,5 мг/дм³) [10]. По данным [16, 23], общая концентрация свинца и цинка в воде верхнего участка Тисы на территории Венгрии после первого загрязнения в марте 2000 г. достигала по 2,9 мг/дм³, а содержание растворенных форм этих же металлов находилось в пределах 90—100 мкг/дм³.

Оценка качества воды в реках бассейна и в самой р. Тисе приобретает все большую актуальность с экологических позиций, поскольку нельзя пренебрегать влиянием химического загрязнения на состояние водной экоси-

стемы этой наибольшей в Карпатском регионе реки, даже если оно носит кратковременный характер. Тем более, что самоочищение водной среды от загрязняющих веществ не следует считать очищением всей экосистемы. Определенная их часть вследствие адсорбции и седиментации попадает в донные отложения, накапливаясь в них. Существенную роль в загрязнении донных отложений р. Тисы играют техногенные катастрофы, связанные с горнодобывающими предприятиями [21, 22]. В то же время, донные отложения могут рассматриваться как внутренний источник загрязнения водной среды тяжелыми металлами в изменившихся условиях, например при взмучивании, десорбции, снижении окислительно-восстановительного потенциала и деструкции органических веществ [26].

Ранее нами были опубликованы результаты исследований содержания тяжелых металлов в воде рек бассейна Тисы, полученные в 2009—2013 гг. [9]. Данные о распределении металлов между взвешенной и растворенной формами базировались лишь на результатах их определения в подкисленных до pH 2,0 пробах воды и фильтраатах. Однако мы считали, что при такой пробоподготовке не вся часть металлов высвобождалась из состава взвешенных веществ, особенно та, которая находилась в кристаллической решетке минералов. В связи с этим возникла необходимость проведения дополнительных исследований, связанных с изменением пробоподготовки взвешенных веществ, включающей двухстадийную их обработку [29]. Обобщение результатов этих исследований стало целью настоящей работы.

Материал и методика исследований. Исследованиями были охвачены реки Тиса, Латорица, Уж и его притоки Уличка и Убля. Пробы воды из этих объектов отбирали в поверхностном горизонте (~ 0,5 м) ежемесячно в течение 2015—2016 гг. на различных участках, включая трансграничные контрольные створы (р. Тиса — пгт Вилоч и г. Чоп; р. Уж — с. Сторожница; р. Латорица — с. Страж). Каждую пробу делили на две части и одну из них подкисляли до pH 2,0 концентрированной азотной кислотой (HNO₃) квалификации «х. ч.». Вторую, неподкисленную, часть пробы, доставляли в лабораторию для выделения взвешенных веществ методом мембранной фильтрации. Полученные фильтраты природной воды в пластиковых сосудах также подкисляли до pH 2,0. Извлечение металлов из состава взвешенных веществ достигалось путем их двухстадийной обработки, которая предусматривает последовательное использование метода «мокрого сжигания» взвесей в смеси концентрированных H₂SO₄ и HNO₃ квалификации «х. ч.» и гидротермальной обработки остатка нерастворившихся частиц в щелочной среде в стальном автоклаве с фторопластовым тиглем [29].

Содержание взвешенных веществ определяли по разности между массой фильтра со взвесью и массой самого фильтра перед пропуском через него природной воды. Высушивание мембранных фильтров со взвешенными веществами осуществляли вначале при комнатной температуре, а затем — в эксикаторе над CaCl₂ до постоянной массы, которую контролировали неоднократным взвешиванием на аналитических весах.

Распределение металлов по фракциям с различным знаком заряда (анионная, катионная и нейтральная) исследовали методом ионообменной хро-

матографии с использованием целлюлозных ионитов ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза), как описано в [20].

Концентрацию металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr) в фильтратах природной воды и в растворах после обработки взвешенных веществ на первой и второй стадиях пробоподготовки определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией с использованием спектрофотометра ContrAA700. Источником стабильного и интенсивного излучения в этом спектрофотометре была ксеноновая лампа, спектр излучения которой непрерывен в спектральном диапазоне 190—900 нм. Детектор ССД-матричный с повышенной УФ-чувствительностью и высокой квантовой эффективностью.

Результаты исследований и их обсуждение

Краткая гидрохимическая характеристика р. Тисы и ее притоков. По результатам многолетних исследований (1995—2006 гг.), ежегодные усредненные значения минерализации воды р. Тисы находятся в пределах 187—401 мг/дм³, р. Латорицы — 187—230, р. Уж — 172—232 мг/дм³ [8]. В то же время отмечается, что многолетние верхние предельные значения минерализации воды по длине р. Тисы меняются незначительно — от 200 мг/дм³ (г. Рахов, нижний пост) до 291 мг/дм³ (в районе г. Чоп) [3]. Вода указанных рек относится к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе. Значения рН воды варьируют в пределах 7,2—8,8, составляя в среднем 7,4—7,7. Вода р. Тисы и ее притоков практически всегда насыщена растворенным кислородом, концентрация которого составляет 9,1—13,9 мг/дм³ (в среднем около 11,2 мг/дм³) [8]. Концентрация неорганических форм азота, в частности по каждой из его форм (NH₄⁺ и NO₃⁻), по ежегодным усредненным величинам меняется в довольно широких пределах — от следовых количеств до 3,1 мг N/дм³. Концентрация неорганического фосфора находится в интервалах 0,0—0,48 (р. Тиса), 0,0—0,91 (р. Латорица) и 0,0—0,30 мг P/дм³ (р. Уж). Показатели содержания органических веществ в воде исследованных рек являются сравнительно невысокими. Величины химического потребления кислорода (дихроматный метод определения) соизмеримы и составляют в среднем 13—31 (р. Тиса), 15—28 (р. Латорица) и 12—34 мг O/дм³ (р. Уж). Широкие интервалы содержания характерны и для некоторых тяжелых металлов. Так, например, концентрация меди, цинка и хрома в воде р. Тисы в период 1995—2006 гг. по ежегодным усредненным показателям изменялась от следовых количеств до 53,0 (Cu), 80,0 (Zn) и 39,0 мкг/дм³ (Cr) [8]. Примерно такие же величины содержания перечисленных металлов характерны и для рек Латорица и Уж.

Общее содержание металлов в воде р. Тисы и ее притоков. Данные о содержании и соотношении взвешенной и растворенной форм ряда металлов в воде р. Тисы и ее притоков, полученные нами в течение 2015—2016 гг., приведены в таблице 1.

Общая концентрация кадмия, как одного из наиболее токсичных металлов, в воде р. Тисы составляет от 0,06 до 3,24 мкг/дм³. Она снижается примерно в три раза вниз по течению реки, в чем можно убедиться, исходя из

1. Общее содержание металлов ($M_{\text{общ}}$) и концентрация их взвешенной ($M_{\text{взв}}$) и растворенной ($M_{\text{раств}}$) форм в воде р. Тисы и ее притоков, 2015—2016 гг.

Объекты исследований	Металлы	$M_{\text{общ}}$, мкг/дм ³	$M_{\text{взв}}$		$M_{\text{раств}}$	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
р. Тиса						
с. Деловое	Cd	0,10 – 3,24	0,01 – 3,04	81,7	0,06 – 0,20	18,3
		0,82	0,67		0,15	
	Cu	0,9 – 15,0	0,4 – 10,2	44,9	0,5 – 4,7	55,1
		4,9	2,2		2,7	
	Pb	2,0 – 14,2	0,4 – 6,8	26,2	1,2 – 8,1	73,8
		6,5	1,7		4,8	
Zn	8,4 – 32,8	1,5 – 18,0	38,0	6,3 – 18,4	62,0	
	16,6	6,3		10,3		
Ni	1,0 – 8,9	0,1 – 1,6	19,2	0,7 – 7,3	80,8	
	2,6	0,5		2,1		
Cr	0,07 – 1,20	0,03 – 0,57	53,8	0,03 – 0,8	46,2	
	0,65	0,35		0,30		
пгт Солотвино						
	Cd	0,08 – 0,12	0,03 – 0,05	40,0	0,05 – 0,07	60,0
		0,10	0,04		0,06	
	Cu	1,0 – 1,3	0,3 – 0,5	33,3	0,7 – 1,0	66,7
		1,2	0,4		0,8	
	Pb	2,0 – 6,7	0,2 – 4,2	48,9	1,8 – 2,5	51,1
		4,5	2,2		2,3	
Zn	5,0 – 11,0	2,3 – 2,6	29,8	2,5 – 8,7	70,2	
	8,4	2,5		5,9		
Ni	0,9 – 1,4	0,1 – 0,3	16,7	0,9 – 1,1	83,3	
	1,2	0,2		1,0		
Cr	0,05 – 0,07	0,01 – 0,03	33,3	0,03 – 0,05	66,7	
	0,06	0,02		0,04		
г. Тячев						
	Cd	0,10 – 1,58	0,01 – 1,34	54,3	0,06 – 0,32	45,7
		0,35	0,19		0,16	
	Cu	1,0 – 18,4	0,04 – 12,2	46,2	0,06 – 7,62	53,8
		5,2	2,4		2,8	
Pb	1,0 – 16,5	0,2 – 7,9	31,8	0,6 – 8,6	68,2	
	4,4	1,4		3,0		
Zn	4,5 – 32,3	1,5 – 21,5	41,5	3,0 – 24,2	58,5	
	18,3	7,6		10,7		

Продолжение табл. 1

Объекты исследований	Металлы	M _{общ} , мкг/дм ³	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
пгт Вилок	Ni	$\frac{1,1 - 5,7}{2,6}$	$\frac{н. о. - 2,9}{0,8}$	30,8	$\frac{1,0 - 3,3}{1,8}$	69,2
	Cr	$\frac{0,1 - 1,4}{0,7}$	$\frac{0,03 - 0,80}{0,3}$	42,9	$\frac{0,06 - 0,70}{0,4}$	57,1
	Cd	$\frac{0,07 - 0,70}{0,21}$	$\frac{0,01 - 0,40}{0,10}$	47,6	$\frac{0,05 - 0,30}{0,11}$	52,4
	Cu	$\frac{1,3 - 9,1}{3,8}$	$\frac{0,1 - 2,7}{1,0}$	26,3	$\frac{1,0 - 6,7}{2,8}$	73,7
	Pb	$\frac{1,2 - 4,1}{2,7}$	$\frac{0,4 - 1,4}{0,9}$	33,3	$\frac{0,8 - 4,0}{1,8}$	66,7
	Zn	$\frac{2,3 - 13,8}{7,7}$	$\frac{1,3 - 4,2}{3,0}$	39,0	$\frac{1,0 - 10,0}{4,7}$	61,0
	Ni	$\frac{1,2 - 3,7}{2,4}$	$\frac{0,4 - 1,1}{0,7}$	29,2	$\frac{1,0 - 3,2}{1,7}$	70,8
г. Чоп	Cr	$\frac{0,1 - 1,6}{1,0}$	$\frac{0,04 - 0,60}{0,4}$	40,0	$\frac{0,1 - 1,1}{0,6}$	60,0
	Cd	$\frac{0,06 - 1,00}{0,27}$	$\frac{0,01 - 0,80}{0,12}$	44,4	$\frac{0,04 - 0,40}{0,15}$	55,6
	Cu	$\frac{1,8 - 13,4}{5,5}$	$\frac{0,2 - 7,6}{1,6}$	29,1	$\frac{0,9 - 8,7}{3,9}$	70,9
	Pb	$\frac{2,3 - 12,7}{5,7}$	$\frac{0,5 - 4,3}{1,7}$	29,8	$\frac{1,5 - 8,4}{4,0}$	70,2
	Zn	$\frac{6,0 - 52,2}{20,4}$	$\frac{1,0 - 15,9}{6,3}$	30,9	$\frac{2,1 - 36,3}{14,1}$	69,1
	Ni	$\frac{0,9 - 21,7}{5,3}$	$\frac{0,2 - 7,9}{1,7}$	32,1	$\frac{0,7 - 15,3}{3,6}$	67,9
	Cr	$\frac{0,2 - 1,9}{0,9}$	$\frac{0,05 - 0,60}{0,4}$	44,4	$\frac{0,08 - 1,40}{0,5}$	55,6
р. Уж, с. Сторожница	Cd	$\frac{0,3 - 5,90}{0,94}$	$\frac{0,02 - 5,30}{0,69}$	73,4	$\frac{0,05 - 0,61}{0,25}$	26,6
	Cu	$\frac{1,3 - 4,2}{2,8}$	$\frac{0,1 - 1,7}{0,7}$	25,0	$\frac{1,1 - 3,3}{2,1}$	75,0
	Pb	$\frac{1,9 - 10,3}{4,9}$	$\frac{0,5 - 7,1}{3,0}$	61,2	$\frac{1,0 - 3,6}{1,9}$	38,8

Продолжение табл. 1

Объекты исследований	Металлы	M _{общ} , мкг/дм ³	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
р. Латорица, с. Страж	Zn	<u>5,7 – 20,0</u> 12,4	<u>1,3 – 7,4</u> 3,9	31,5	<u>3,3 – 13,0</u> 8,5	68,5
	Ni	<u>0,3 – 13,6</u> 3,8	<u>0,2 – 5,8</u> 1,5	39,5	<u>0,2 – 7,8</u> 2,3	60,5
	Cr	<u>0,6 – 4,8</u> 1,5	<u>0,1 – 3,2</u> 0,8	53,3	<u>0,4 – 1,7</u> 0,7	46,7
	Cd	<u>0,09 – 0,25</u> 0,13	<u>0,04 – 0,21</u> 0,07	53,8	<u>0,04 – 0,10</u> 0,06	46,2
	Cu	<u>1,0 – 13,9</u> 5,3	<u>0,2 – 2,4</u> 1,3	24,5	<u>0,7 – 11,5</u> 4,0	75,5
	Pb	<u>1,3 – 6,7</u> 2,8	<u>0,5 – 1,6</u> 1,2	42,9	<u>0,6 – 1,8</u> 1,6	57,1
	Zn	<u>10,6 – 25,6</u> 18,0	<u>1,4 – 3,6</u> 2,8	15,6	<u>7,0 – 24,1</u> 15,2	84,4
р. Уличка	Ni	<u>0,3 – 2,8</u> 1,7	<u>0,2 – 1,4</u> 0,8	47,0	<u>0,1 – 1,4</u> 0,9	53,0
	Cr	<u>0,1 – 4,5</u> 1,2	<u>0,01 – 2,30</u> 0,5	41,7	<u>0,07 – 2,20</u> 0,7	58,3
	Cd	<u>0,09 – 0,26</u> 0,15	<u>0,04 – 0,18</u> 0,09	60,0	<u>0,04 – 0,08</u> 0,06	40,0
	Cu	<u>1,7 – 2,8</u> 2,2	<u>0,4 – 0,9</u> 0,6	27,3	<u>1,0 – 2,4</u> 1,6	72,7
	Pb	<u>2,3 – 4,3</u> 3,0	<u>0,2 – 1,4</u> 1,2	40,0	<u>1,0 – 4,1</u> 1,8	60,0
	Zn	<u>4,3 – 5,2</u> 4,7	<u>2,3 – 2,6</u> 2,4	51,0	<u>1,8 – 2,6</u> 2,3	49,0
	Ni	<u>1,6 – 2,2</u> 1,9	<u>0,6 – 1,0</u> 0,8	42,1	<u>0,8 – 1,6</u> 1,1	57,9
р. Убля	Cr	<u>1,2 – 8,0</u> 4,7	<u>0,3 – 2,1</u> 1,2	25,5	<u>0,9 – 5,9</u> 3,5	74,5
	Cd	<u>0,11 – 0,26</u> 0,20	<u>0,04 – 0,22</u> 0,15	75,0	<u>0,04 – 0,07</u> 0,05	25,0
	Cu	<u>1,0 – 1,6</u> 1,3	<u>0,6 – 1,2</u> 0,9	69,2	<u>0,3 – 0,5</u> 0,4	30,8

Продолжение табл. 1

Объекты исследований	Металлы	M _{общ} , мкг/дм ³	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
	Pb	<u>0,7 – 2,4</u> 1,5	<u>0,2 – 1,6</u> 0,8	53,3	<u>0,5 – 0,8</u> 0,7	46,7
	Zn	<u>6,3 – 24,1</u> 17,7	<u>1,0 – 10,8</u> 7,0	39,5	<u>5,3 – 13,3</u> 10,7	60,5
	Ni	<u>0,5 – 2,2</u> 1,4	<u>0,3 – 1,0</u> 0,7	50,0	<u>0,2 – 1,2</u> 0,7	50,0
	Cr	<u>0,8 – 3,5</u> 1,7	<u>0,3 – 2,5</u> 1,1	64,7	<u>0,3 – 1,0</u> 0,6	35,3

Примечание. Здесь и в табл. 2: над и под чертой — соответственно предельные и средние величины.

усредненных значений содержания этого элемента на различных ее участках. В воде р. Уж верхний предел общей концентрации кадмия (5,9 мкг/дм³) оказался даже несколько выше, чем в воде р. Тисы. В то же время в воде рек Уличка и Убля — правых притоках р. Уж, а также в р. Латорице содержание кадмия было намного ниже (см. табл. 1). Широкие интервалы концентрации характерны и для других исследованных нами металлов. Так, содержание меди в воде р. Тисы находилось в пределах 0,9—18,4 мкг/дм³. Заметных изменений ее концентрации на различных участках реки не было выявлено. Предельные величины содержания свинца в воде р. Тисы составляют 1,0—16,5 мкг/дм³, при этом прослеживается тенденция снижения его концентрации вниз по течению реки. Вблизи населенного пункта Вилки она оказалась почти в два раза ниже, чем в районе с. Делового (2,7 против 6,5 мкг/дм³), однако вблизи г. Чопа она снова возросла в среднем более чем в два раза — до 5,5 мкг/дм³. Концентрация свинца в воде рек Ужа и Латорицы была ниже, чем в воде р. Тисы, а в притоках р. Уж — еще ниже и не превышала 2,4 и 4,3 мкг/дм³. Концентрация цинка в воде исследованных рек была наибольшей. В воде рек Тисы, Ужа и Латорицы она составляла соответственно 2,3—52,2 мкг/дм³, 5,7—20,0 и 10,6—25,6 мкг/дм³. Вниз по течению р. Тисы содержание цинка вначале снижалось — с 16,6 до 2,6 мкг/дм³, но затем повысилось, и в районе г. Чопа оказалось даже выше, чем в районе с. Делового (в среднем 20,4 против 16,6 мкг/дм³). В воде Тисы концентрация никеля находится в пределах 0,9—21,7 мкг/дм³. Вниз по течению реки она практически не менялась, однако возросла почти в два раза (до 21,7 мкг/дм³) в районе г. Чопа. В воде р. Уж концентрация никеля была примерно такой же, как и в воде Тисы, а в остальных исследованных нами реках — существенно ниже. Содержание хрома в воде р. Тисы оказалось соизмеримым с концентрацией кадмия. В период исследований оно не превышало 0,05—1,9 мкг/дм³ и мало менялось вниз по течению реки, составляя в среднем 0,65 и 0,9 мкг/дм³ на участках вблизи с. Делового и г. Чопа. В воде притоков концентрация хрома была несколько выше (см. табл. 1).

Приведенные в таблице 1 данные характеризуют, по существу, уровень содержания тяжелых металлов в воде исследованных рек в отсутствие их загрязнения, случающегося из-за непредвиденных аварийных выбросов при размыве дамб хвостохранилищ металлургических предприятий.

Максимальные значения концентрации свинца, меди и цинка в воде р. Тисы в 2005—2009 гг. достигали соответственно 0,016—0,042, 0,03—0,11 и 0,04—0,12 мг/дм³ [2]. Они существенно выше, чем полученные нами в 2015—2016 гг., что объясняется загрязнением реки в те годы вследствие аварий на горнодобывающем комбинате в Румынии [2]. Более высокие концентрации свинца, меди и цинка были отмечены в этот же период исследований в воде р. Рики — правого притока р. Тисы, что связано с геохимической структурой пород и вымыванием ионов металлов вследствие эрозийных процессов, с природными аномалиями и выпадениями осадков. Отмечено также, что колебания концентрации металлов имеют сезонный характер. Максимумы содержания совпадают с погодными условиями. В периоды мощных ливневых дождей и обусловленных ими сильных наводнений стоки воды с загрязненных территорий промышленных зон и сельскохозяйственных угодий попадают в русла рек, загрязняя их разнообразными токсикантами.

Более высокие концентрации исследованных нами металлов в реках бассейна Тисы в 2009—2013 гг. объясняются, очевидно, как загрязнением от горнодобывающих предприятий, так и погодными условиями [9].

Для сравнительной оценки содержания тяжелых металлов в воде р. Тисы на различных ее участках нами привлечены соответствующие данные других исследователей, которые обобщены в таблице 2. Результаты исследований воды р. Тисы и ее притоков, проводившихся в пределах Украины в 1991 г., свидетельствуют о существенном их загрязнении соединениями тяжелых металлов [6]. Авторы объясняют это поступлением из природных источников, так как Карпаты являются геохимической провинцией с повышенной концентрацией тяжелых металлов, а также антропогенным загрязнением. По существу, период конца 80-х — начала 90-х годов прошлого столетия характеризуется максимальным загрязнением поверхностных водных объектов соединениями тяжелых металлов, что, по-видимому, не обошло и рек Закарпатья. Сравнительно высокие концентрации некоторых металлов в воде украинского участка р. Тисы обнаружены позже и другими авторами, однако они уже были ниже (см. табл. 2). В то же время в отсутствие загрязнения реки концентрации металлов сравнительно невысоки, о чем убеждают результаты исследований на венгерском участке р. Тисы (см. табл. 2). Они близки к отмеченным нами в 2015—2016 гг. (см. табл. 1).

Соотношение взвешенной и растворенной форм металлов. Исследование распределения металлов между взвешенной и растворенной формами в речных водах представляется важным с разных позиций. Прежде всего, на основании полученной информации можно оценить миграционную подвижность того или иного металла. Доминирование растворенной формы может быть свидетельством большей подвижности металла и, соответственно, его переноса на большие расстояния. В то же время именно эта форма

2. Общее содержание и концентрация растворенной формы некоторых тяжелых металлов в воде р. Тисы на различных ее участках (по литературным данным)

Исследованные участки, страна	Периоды исследований	Металлы	C_M , мкг/дм ³	Литературные источники
Весь участок реки, Венгрия	1978 г.	Zn	29,0—1080	[13]
		Cu	2,9—17,7	
		Cr	1,7—6,8	
		Pb	0,5—7,2	
		Cd	1,0—8,2	
Весь участок реки, Украина	1991 г.	Cu	$\frac{2,6 - 86,3}{3,3 - 23,8}^{* *}$	[6]
		Zn	$\frac{29,9 - 592,1}{8,8 - 68,0}^{* *}$	
		Cr	$\frac{0,0 - 20,8}{0,8 - 17,3}^{* *}$	
		Ni	$\frac{0,0 - 37,8}{2,9 - 13,1}^{* *}$	
		Cd	$\frac{0,0 - 10,2}{0,4 - 1,9}^{* *}$	
		Pb	$\frac{12,2 - 65,9}{8,9 - 79,7}^{* *}$	
Верхний участок, включая украинскую и венгерскую части бассейна	1992 г. (сентябрь) и 1995 г. (август)	Zn	< 6,0—19,0	[17]
		Cu	$\frac{1,5 - 7,0}{3,4}$	
		Cr	< 6,2	
		Pb	$\frac{< 1,0 - 11,0}{4,6}$	
		Cd	< 0,1—0,3	
		Ni	< 1,5—11,7	
Верхний участок, Венгрия	2001 г.	Zn	10,0—25,0*	[15]
Реки бассейна Тисы, в том числе р. Тиса, Венгрия	2001—2003 гг.	Cu	6,3—25,0	[11]
		Cr	1,0—7,3	
		Pb	2,1—21,0	
		Cd	0,13—2,0	
		Ni	3,7—27,0	

Продолжение табл. 2

Исследованные участки, страна	Периоды исследований	Металлы	C_M , мкг/дм ³	Литературные источники	
Весь участок реки, Венгрия	2001 г. (сентябрь — октябрь)	Zn	$\frac{12,0 - 200}{8,0 - 26,0}$ *	[15]	
		Cu	$\frac{6,0 - 54,0}{1,2 - 6,3}$ *		
		Cr	2,0—21,0		
Весь участок реки, Венгрия	2001 г. (сентябрь — октябрь)	Pb	8,0—48,0		
		Cd	н.в.—1,5		
		Ni	$\frac{1,5 - 20,0}{0,7 - 2,8}$ *		
р. Тиса вблизи р. Сомеш и вниз по течению, Венгрия	После 2000 г.	Zn	<0,8—7,89	[24]	
		Cu	1,13—3,35		
		Pb	<1,3—1,83		
		Ni	1,65—2,61		
Участок на территории Венгрии и Сербии	2007 г. (август, сентябрь)	Zn	90,0	[25]	
		Cu	35,0		
		Cr	3,0		
		Pb	23,0		
		Cd	0,8		
		Ni	3,0		
Участок вблизи г. Вашарошмань, Венгрия	2003 г., лето	Cu	$\frac{1,64}{1,3}$ *	[28]	
		Zn	$\frac{3,61}{2,4}$ *		
		Pb	$\frac{1,4}{1,3}$ *		
		Ni	$\frac{1,65}{1,4}$ *		
		Zn	2,3		[12]
		Cu	1,6		
Pb	1,8				
Cd	< 0,2				

Продолжение табл. 2

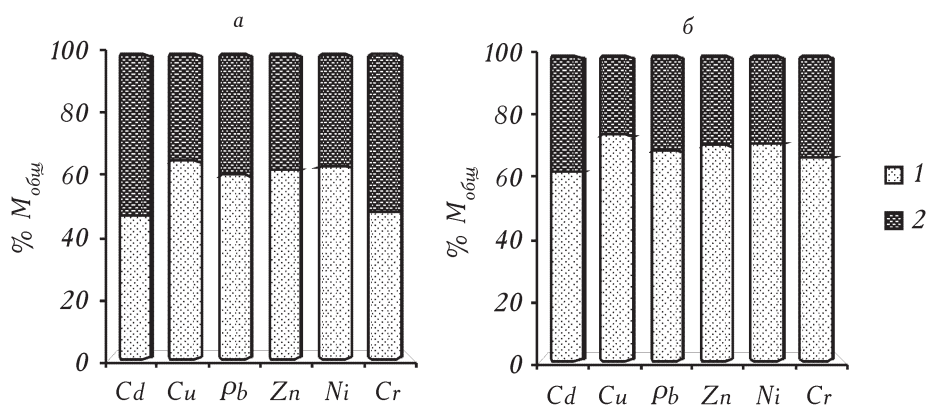
Исследованные участки, страна	Периоды исследований	Металлы	C_M , мкг/дм ³	Литературные источники
Незагрязненные участки водосбора р. Тисы		Zn	3,0**	[12]
		Cu	2,0**	
		Pb	<0,3**	
		Cd	<0,1**	
Участок вблизи г. Хуст, Украина	2005—2009 гг.	Zn	10—121	[2]
		Cu	6—112	
		Pb	5—41	

Примечание. C_M — концентрация металла; * растворенная форма; × — данные не приведены; ** усредненные фоновые величины концентрации металлов.

считается более доступной для гидробионтов. Преобладающее нахождение металлов в составе взвешенных веществ определяет их меньшую подвижность и биодоступность. В условиях замедления течения значительная часть взвесей седиментирует, способствуя накоплению металлов в донных отложениях и их захоронению. По существу, они выбывают из круговорота, так как находятся в связанном состоянии. Таким образом происходит самоочищение водной среды. Однако следует учитывать и возможность ее вторичного загрязнения в подходящих для этого условиях [13].

Обобщенные данные о соотношении взвешенной и растворенной форм металлов в воде рек бассейна Тисы представлены на рисунке 1. Преобладает в основном растворенная форма металлов, как отмечалось нами ранее [9]. Однако такие металлы, как кадмий и хром мигрируют в большей степени в составе взвешенных частиц. В 2015 г. относительное содержание их взвешенной формы составляло в среднем около 53% $C_{d_{общ}}$ и 52% $C_{Cr_{общ}}$. Доля взвешенной формы металлов в воде рек бассейна Тисы в 2016 г. была в 1,4 раза ниже, чем в 2015 г. (26—38% $M_{общ}$ против 35—53% $M_{общ}$), что может быть связано как с общим содержанием взвешенных веществ в исследованных реках, так и с их компонентным составом. В 2015 г. содержание взвешенных веществ варьировало в пределах 7—35 мг/дм³, а в 2016 г. оно составляло 7—41 мг/дм³. Как видно, заметной разницы между предельными величинами содержания взвешенных веществ не существует, однако усредненные показатели несколько отличаются — 18,3 мг/дм³ в 2015 г. и 15,2 мг/дм³ — в 2016 г. Вероятней всего, на распределение металлов между взвешенной и растворенной формами большее влияние оказывали компонентный состав взвесей и их размер, однако эти характеристики нами не исследовались.

Преобладание растворенной формы металлов в воде р. Тисы отмечено также рядом других исследователей [24, 28]. В частности установлено, что для никеля, меди и цинка эта форма миграции составляет 83—100% $Ni_{общ}$, 62—100% $Cu_{общ}$ и 24—67% $Zn_{общ}$. В 1991 г. относительное содержание рас-

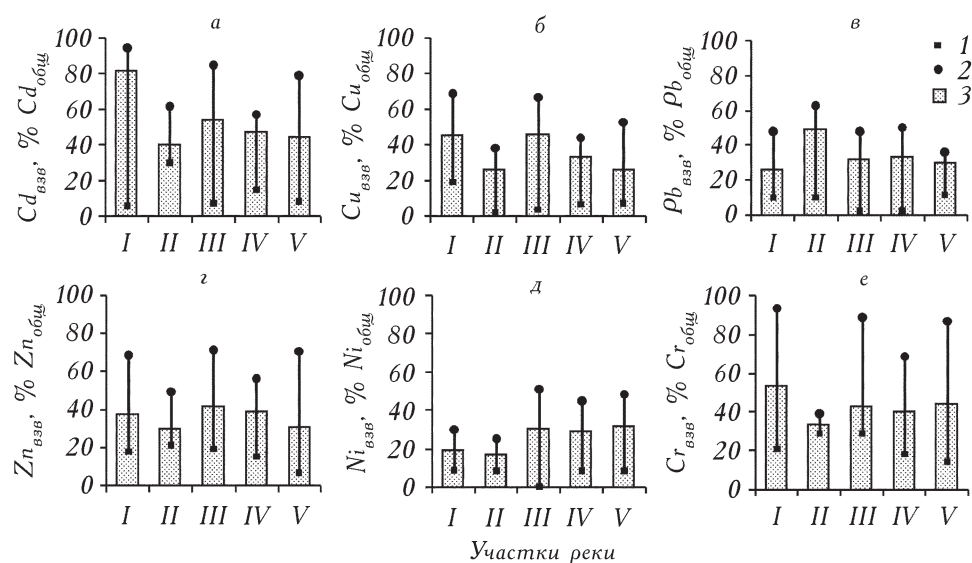


1. Массовая доля растворенной (1) и взвешенной (2) форм металлов (по усредненным значениям) в воде рек бассейна Тисы в 2015 (а) и 2016 (б) гг.

творенной формы меди в воде р. Тисы и ее притоков находилось в пределах 26,3—86,5% $Cu_{общ}$ (в среднем 56,0%) [6]. Отмечена также высокая доля растворенного цинка и кадмия — в среднем 80% $Zn_{общ}$ и 60—75% $Cd_{общ}$, а соотношение взвешенной и растворенной форм свинца было примерно 1:1. В то же время хром и никель мигрировали в большей степени во взвешенной форме, составляющей в среднем 75% $Cr_{общ}$ и 60% $Ni_{общ}$. Имеются также сведения о доминировании взвешенной формы меди, цинка и никеля в воде р. Тисы на венгерском участке (см. табл. 2) [15]. Противоречивость результатов различных авторов трудно объяснить, поскольку отсутствуют соответствующие данные о содержании взвешенных веществ и их составе.

На загрязненных участках венгерского участка реки концентрации металлов в составе взвешенных веществ оказались довольно высокими: Cu — 0,001—0,026 мг/дм³, Zn — 0,026—0,210, Pb — 0,004—0,093, Ni — 0,005—0,020, Cr — 0,003—0,021 мг/дм³ [14]. Результаты наших исследований показали, что содержание металлов в составе взвешенных веществ на украинском участке р. Тисы несоизмеримо ниже (см. табл. 1), что свидетельствует о незначительном его загрязнении в период исследований.

Ниже приведены данные о предельных и средних величинах содержания взвешенной формы каждого из исследованных нами металлов в воде р. Тисы (рис. 2) и ее притоков (рис. 3). В большей степени взвешенная форма характерна для кадмия и хрома, как уже было отмечено выше, и в меньшей — для меди и никеля. Широкие интервалы колебаний обусловлены не только содержанием взвешенных веществ, которое меняется в течение года, но и их составом и, прежде всего, гранулометрическими размерами частиц, от которых зависит их адсорбционная способность. Частицы с меньшим размером обладают большей сорбционной способностью и, кроме того, они в меньшей мере седиментируют по сравнению с крупнозернистой взвесью.

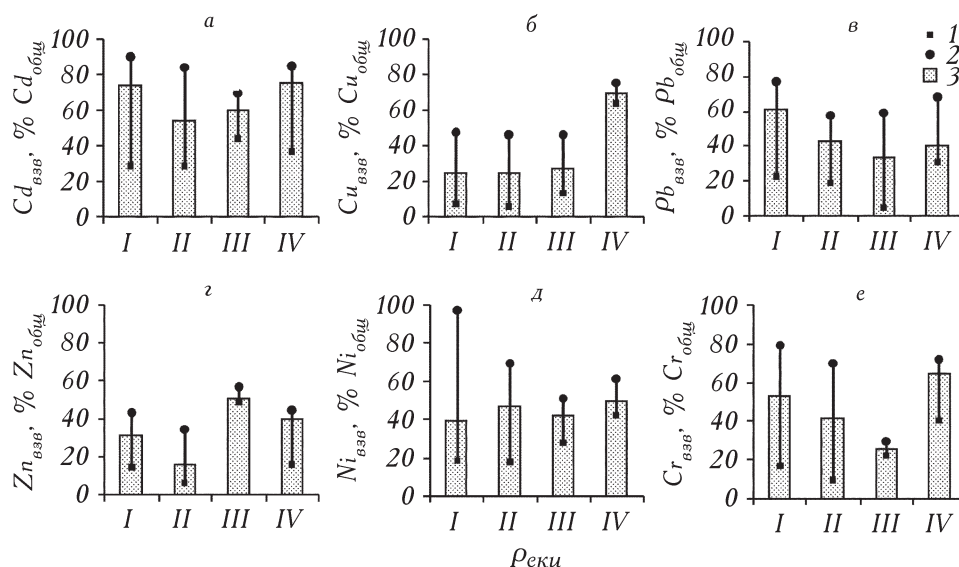


2. Массовая доля взвешенной формы металлов в воде р. Тисы на различных ее участках, 2015—2016 гг.: I — с. Деловое; II — пгт Солотвино; III — г. Тячев; IV — пгт Вилко; V — г. Чоп. Здесь и на рис. 3—5: а — Cd; б — Cu; в — Pb; г — Zn; д — Ni; е — Cr.; 1—2 — предельные, 3 — средние значения.

Характерно, что доля взвешенной формы металлов в общем их содержании примерно соизмерима как для различных участков р. Тисы, так и для рек ее бассейна. Однако она существенно ниже, чем в реках Черноморского бассейна [1], что обусловлено, вероятно, как содержанием взвешенных веществ, так и их природой.

Особенности извлечения металлов из состава взвешенных веществ. Для извлечения металлов из состава взвешенных частиц часто используют метод «мокрого сжигания» или же подкисление свежееотобранных и нефильтрованных проб воды до pH 2,0. Как показали результаты наших исследований [29], такую пробоподготовку нельзя признать эффективной, поскольку она не обеспечивает полного извлечения металлов из субстратов взвесей, особенно если некоторая их часть содержится в кристаллических решетках минералов. В связи с этим необходима дополнительная стадия пробоподготовки нерастворившегося остатка взвешенных веществ, с более жесткими условиями ее проведения, как описано в [29], которая использовалась в наших исследованиях.

Нами проведена оценка степени извлечения металлов из состава взвесей при подкислении нефильтрованных проб воды до pH 2,0, при «мокром сжигании» взвешенных частиц и гидротермальной обработке нерастворившегося их остатка. Мы исходили из того, что металлы, мигрирующие с водным потоком во взвешенном состоянии, могут находиться в адсорбированном виде на твердых частицах и в составе кристаллических решеток минералов. Соответственно, адсорбированную часть мы рассматриваем как легко- и трудноизвлекаемую. По всей видимости, при подкислении проб воды до

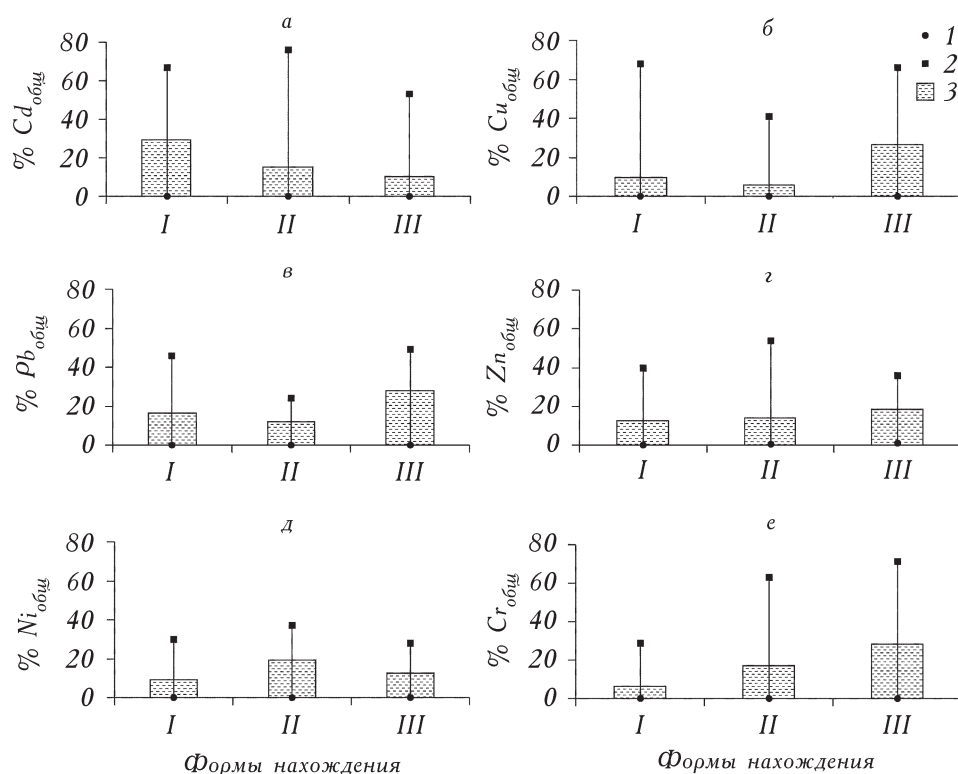


3. Массовая доля взвешенной формы металлов в воде рек бассейна р. Тисы, 2015—2016 гг.: I — р. Уж (с. Сторожница); II — р. Латорица (с. Страж); III — р. Уличка; IV — р. Убля.

pH 2,0 будет извлекаться только слабо адсорбированная фракция, а при «мокром сжигании» — определяется общее содержание металла в составе слабо и прочно адсорбированной фракций. Было установлено, что доля слабо адсорбированной фракции металлов уменьшается в ряду $Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr$ (по усредненным значениям от 29,1 (Cd) до 6,3% (Cr) от их общего содержания в воде; рис. 4). Относительное содержание прочно адсорбированной фракции исследованных металлов снижается в среднем от 19,5 до 5,9% в ряду $Ni > Cr > Cd > Zn > Pb > Cu$. Доля Cr, Pb, Cu, Zn, Ni и Cd в составе кристаллических решеток минералов составляла в среднем 28,3, 28,0, 26,6, 18,2, 12,7, и 10,2% от их общего содержания в воде.

Слабо адсорбированная фракция металлов, извлекаемая при подкислении воды, может быть отнесена к лабильной и потенциально биодоступной. Максимальное ее содержание, если принимать во внимание усредненные результаты, характерно для взвешенного кадмия (53,3% $Cd_{взв}$), а минимальное — для взвешенного хрома (12,2% $Cr_{взв}$). Для остальных металлов доля указанной фракции составляет в среднем 29,2% $Pb_{взв}$, 28,3% $Zn_{взв}$, 23,2% $Cu_{взв}$ и 22,0% $Ni_{взв}$. В составе третьей, трудно доступной и практически не извлекаемой при «мокром сжигании», фракции металлов находится 55,0% $Cr_{взв}$, 49,4% $Pb_{взв}$, 62,9% $Cu_{взв}$, 40,2% $Zn_{взв}$, 30,8% $Ni_{взв}$ и 18,7% $Cd_{взв}$.

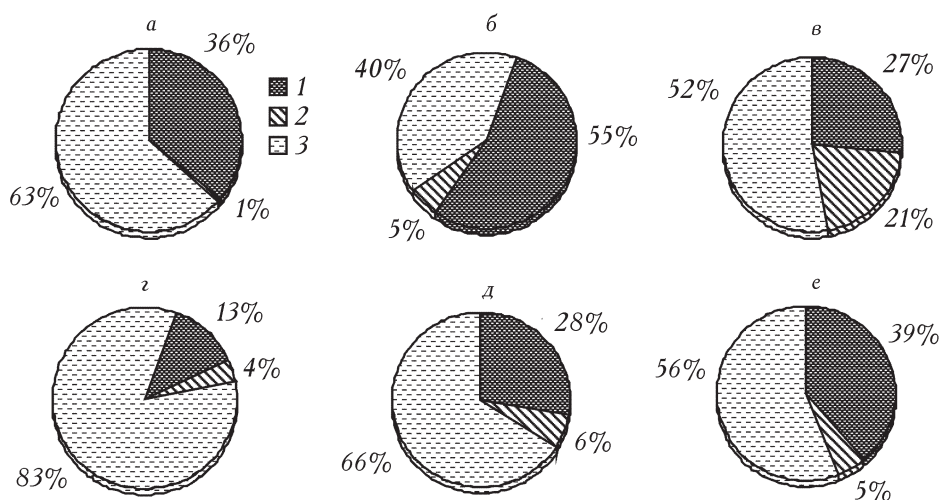
Растворенные формы металлов в воде рек бассейна Тисы практически не исследовались до настоящего времени, хотя такая информация была бы полезной с позиций их миграционной подвижности, возможной трансформации под действием факторов среды, а также биодоступности для гидробионтов. В настоящее время основное внимание уделяется изучению распределения соединений металлов по знаку их заряда, когда с помощью ме-



4. Относительное содержание различных фракций металлов в составе взвешенных веществ (% $M_{общ}$) в воде исследованных рек бассейна Тисы: I и II — соответственно слабо и прочно адсорбированные фракции; III — фракция металла, находящаяся в кристаллической решетке минеральных частиц. $M_{общ}$ — общее содержание металла в воде, включая его взвешенную и растворенную формы.

тогда ионообменной хроматографии выделяются анионная, катионная и нейтральная фракции. Результаты предварительных исследований показали, что бо́льшая часть каждого из исследованных нами металлов, кроме меди, находится в нейтральной фракции (рис. 5). Очевидно, это обусловлено тем, что в воде рек бассейна Тисы сравнительно невысокая концентрация гумусовых веществ, способных связывать ионы металлов в анионные комплексы. По результатам исследований [7], среднее содержание гумусовых веществ в реках бассейна Тисы составляет около $6,2 \text{ мг/дм}^3$ (фульвокислоты — $5,9 \text{ мг/дм}^3$, гуминовые кислоты — $0,3 \text{ мг/дм}^3$). Вероятно, этим и обусловлено то, что массовая доля анионной фракции металлов в воде р. Тисы намного ниже, чем в водохранилищах Днепровского каскада или реках бассейна Припяти, где концентрации гумусовых веществ намного больше [19, 20]. К сожалению, компонентный состав растворенных органических веществ этих горных рек не исследован, поэтому трудно оценить, какие органические соединения принимают участие в комплексообразовании.

Преобладающее нахождение исследованных металлов в нейтральной фракции можно было бы связать с углеводами, которые составляют ее основу. Однако известно, что повышенное содержание этих органических ве-



5. Относительное содержание металлов (% $M_{\text{раств}}$) в составе анионной (1), катионной (2) и нейтральной (3) фракций в воде р. Тисы (г. Чоп) в октябре 2016 г. $M_{\text{раств}}$ — общая концентрация растворенной формы металлов: 0,43 мкг/дм³ (Cd), 1,39 (Cu), 1,18 (Pb), 4,00 (Zn), 0,46 (Ni) и 0,27 мкг/дм³ (Cr).

ществ в поверхностных водах обусловлено, прежде всего, развитием фитопланктона и высшей водной растительности [18]. В то же время для горных рек вряд ли приходится говорить об интенсивном развитии фитопланктона и повышенном содержании в их воде углеводов. Все это затрудняет оценку химической природы соединений металлов, содержащихся в нейтральной фракции. Следовательно, с одной стороны, необходимы дополнительные исследования компонентного состава растворенных органических веществ, а с другой — гель-хроматографические исследования молекулярно-массового распределения соединений металлов в нейтральной фракции.

Заключение

Реки бассейна Тисы подвергаются загрязнению соединениями тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr), которое связано как с техногенными авариями на горнодобывающих предприятиях, так и с их выщелачиванием из полиметаллических руд в пределах водосбора. В период наших исследований (2015—2016 гг.) не было отмечено значительного антропогенного загрязнения рек бассейна Тисы перечисленными металлами. Общая концентрация Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr в воде рек бассейна Тисы находилась в пределах соответственно 0,03—5,90, 0,9—18,4, 0,7—16,5, 2,3—52,2, 0,3—21,7 и 0,1—8,0 мкг/дм³. В предыдущее годы, а именно, в 2000 г. и в течение 2005—2009 гг., было установлено загрязнение воды соединениями Pb, Cu и Zn вследствие аварий на горнодобывающем комбинате в Румынии. Их общая концентрация достигала максимальных значений в 2000 г. и составляла соответственно 0,8—1,4, 0,07—0,2 и 0,3—2,5 мг/дм³.

В реках бассейна Тисы среди исследуемых металлов только Cd и Cr мигрирует преимущественно во взвешенном состоянии, относительное содержание взвешенной их формы находится в пределах соответственно 40,0—81,7 и

25,5—64,7% от общей концентрации каждого из них. Концентрация Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr в составе взвешенных веществ колебалась в пределах соответственно 0,01—5,3, 0,04—12,2, 0,2—7,9, 1,0—21,5, 0,1—7,9 и 0,01—3,2 мкг/дм³. Считается, что во взвешенной форме металлы находятся в химически инертном и недоступном для живых организмов состоянии. Однако отдельного внимания заслуживает слабо адсорбированная фракция металла, которая способна к трансформации в растворенную форму при подкислении воды. Изучение этой фракции металла в составе взвешенных веществ важно с точки зрения ее потенциальной биодоступности и возможности вторичного загрязнения воды. Относительное содержание слабо адсорбированной фракции Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr в составе взвешенных веществ составляет в среднем 53,3, 23,2, 29,2, 28,3, 22,0 и 12,2% от общего содержания их взвешенной формы.

Концентрация Cd, Cu, Pb, Zn, Ni и Cr в растворенной форме как наиболее биодоступной для гидробионтов составляла соответственно 0,04—0,61, 0,06—11,5, 0,5—8,6, 1,0—36,3, 0,1—15,3 и 0,03—5,9 мкг/дм³. Согласно результатам исследований, полученным с привлечением метода ионообменной хроматографии, значительная часть исследуемых металлов, за исключением меди, находится в нейтральной фракции, составляя в среднем 52—83% растворенной формы каждого из них. Относительное содержание меди в составе анионной фракции составляет в среднем 55% растворенной меди. Нахождение металлов в анионной фракции свидетельствует о важной роли гумусовых веществ в их миграции. Обнаружение металлов в нейтральной фракции может указывать на участие углеводов в их миграции. Однако из-за отсутствия результатов исследований компонентного состава растворенных органических веществ в воде исследованных рек трудно судить об их роли в миграции металлов. Особенно это касается углеводов, концентрация которых в воде рек бассейна Тисы, вероятней всего, невысокая.

**

У статті розглянуто результати досліджень вмісту розчинної і завислої форми низки важких металів у воді річок басейну Тиси за період 2015—2016 рр. Встановлено, що загальна концентрація Cd, Cu, Pb, Zn, Ni і Cr у воді досліджуваних річок знаходилась у широкому інтервалі величин, складаючи відповідно 0,03—5,90, 0,9—18,4, 0,7—16,5, 2,3—52,2, 0,3—21,7 і 0,1—8,0 мкг/дм³. Концентрація металів у розчиненій формі як найдоступніший для гідробіонтів становила відповідно 0,04—0,61, 0,06—11,5, 0,5—8,6, 1,0—36,3, 0,1—15,3 та 0,03—5,9 мкг/дм³. У попередні роки концентрація Cu, Pb й Zn була більшою, зокрема після аварій на металовидобувних підприємствах, коли їхній вміст у розчиненій формі досягав відповідно 30—110, 16—24 і 40—120 мкг/дм³. Встановлено, що Cd і Cr мігрують переважно у складі завислих речовин, частка яких варіює в межах 40,0—81,7 і 25,5—64,7% від загального їхнього вмісту. Інші досліджувані метали переносяться головним чином у розчиненому стані. Відносний вміст слабо адсорбованої фракції Cd, Cu, Pb, Zn, Ni і Cr у складі завислої форми становить у середньому 53,3, 23,2, 29,2, 28,3, 22,0 і 12,2%. У складі кристалічних гранул мінеральних частинок частка досліджуваних металів досягає в середньому 18,7, 62,9, 49,4, 40,2, 30,8 і 55,0%. За результатами попередніх досліджень встановлено, що в розчиненій формі досліджувані метали, за винятком купруму, знаходяться переважно в нейтральній фракції (в середньому 52—83%). Відносний вміст купруму у складі аніонної фракції становить майже 55% її розчиненої форми.

**

The article describes the results of research of dissolved and suspended forms of some heavy metals in the Tisza water basin in the period 2015—2016 years. It was found that the total concentration of Cd, Cu, Pb, Zn, Ni and Cr in water was in a wide range of values 0,03—5,90, 0,9—18,4, 0,7—16,5, 2,3—52,2, 0,3—21,7, and 0,1—8,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ respectively. The concentration of metals in the dissolved form as the most bioavailable to aquatic organisms, was 0,04—0,61, 0,06—11,5, 0,5—8,6, 1,0—36,3, 0,1—15,3 and 0,03—5,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ respectively. In previous years, the concentration of Cu, Pb and Zn was higher than now, especially after accidents in metal mining companies when their concentration in the dissolved form reached 30—110, 16—24, and 40—120 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ respectively. It was found that Cd and Cr migrated mainly in the composition of suspended solids, the share which varied within 40,0—81,7 and 25,5—64,7% of their total concentration. Other studied metals migrated mainly in the dissolved state. The relative content of weakly adsorbed fraction of Cd, Cu, Pb, Zn, Ni and Cr in the composition of suspended solids was an average 53,3, 23,2, 29,2, 28,3, 22,0 and 12,2% of their concentration in the suspended state. The share of studied metals in the composition of the crystal lattice of mineral particles reached an average 18,7, 62,9, 49,4, 40,2, 30,8 and 55,0% respectively. The dissolved form of investigated metals, except copper, was found predominantly in the neutral fraction (52—83%). The share of copper in the anionic fraction was about 55% of its dissolved form.

**

1. 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: Сб. науч. тр. — М.: Наука, 1975. — С. 85—113.
2. Галимова В.М., Манк В.В., Максин В.И., Суровцева Т.В. Оценка состояния загрязнения поверхностных вод рек Закарпатья тяжелыми металлами // Химия и технология воды. — 2011. — Т. 33, № 2. — С. 1—10.
3. Гопченко С.Д., Катинська І.В. Мінералізація води р. Тиса на ділянці м. Рахів — м. Чоп // Вісник Одес. держ. екол. ун-ту. — 2012. — Вип. 13. — С. 158—164.
4. Левчак О.Ю., Лета В.В., Осійський Е.Й. Гідроекологічна характеристика верхньої Тиси (в межах Закарпатської області) // Єдиний електронний репозитарій (сховище) наукових публікацій УжНУ. — Dspace.uzh-nu.edu.ua. — 2013. — 8 с.
5. Національний план управління басейном р. Тиса / Афанасьев С., Байсарович І., Дуркот В. та ін. — Варіант 2. — Червень 2012. — 217 с. Режим доступу — buvrtysa.gov.ua/newsite/download/National%20plan%20final_ost.pdf.
6. Окснюк О.П., Ляшенко А.В., Белоконь В.Н., Башмакова И.Х. Характеристика качества воды р. Тисы и ее притоков // Гидробиол. журн. — 1995. — Т. 31, № 5. — С. 46—58.
7. Осадча Н.М. Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України: Дис. ... докт. геогр. наук. — К., 2011. — 620 с.
8. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. — К.: Ніка-Центр, 2008. — 656 с.

9. Скоблей М.П., Линник П.М. Важкі метали у воді річки Тиси: вміст, форми знаходження та особливості міграції (за результатами моніторингових досліджень) // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — 2014. — Т. 4(35). — С. 87—97.
10. Хлобистов Є.В. Організаційні, інституційні та нормативні аспекти забезпечення екологічної безпеки (на прикладі аварійних забруднень р. Тиси у Закарпатській області) // Вісник Сумськ. держ. ун-ту. Серія «Економіка». — 2004. — № 9. — С. 208—217.
11. *Analysis of the Tisza River Basin 2007* // International commission for the protection of the Danube River. — 2008. — 136 p.
12. 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.
13. Fugedi K., Fekete E. Heavy-metal investigation into the water- and bottom sediment samples of the River Tisza // *Tiscia (Szeged)*. — 1980. — Vol. 15. — P. 9—17.
14. Galbács Z., Galbács G., Krimer T. Metallic contaminants in the river Tisza at Szeged // *Proceedings of the 9th symposium on analytical and environmental problems*, 30 September 2002. — 2002. — P. 232—238.
15. *Joint Danube Survey: Investigation of the Tisza River and its tributaries* / International commission for the protection of the Danube River // Final Report, VITUKI. — Budapest, May 2002. — 118 p.
16. Kiss K.T., Ács É., Barkács K. et al. Qualitative short-term effects of cyanide and heavy metal pollution on phytoplankton and periphyton in the Rivers Tisza and Szamos (Hungary) // *Large Rivers*. — Vol. 13, N 1—2. — Arch. Hydrobiol. Suppl. — 2002. — Vol. 141/1—2. — P. 47—72.
17. Kocsis G. Chemical water quality of the upper section of River Tisa (the Ukrainian and NE Hungarian part of the catchment area) // *The Upper Tisa Valley: preparatory proposal for Ramsar site designation and an ecological background. Hungarian, Romanian, Slovakian and Ukrainian cooperation* / A. Sárkány-Kiss and J. Hamar (eds.). — Tiscia Monograph Series. — Szeged, Hungary, 1999. — P. 339-348.
18. Linnik P.N., Ivanechko Ya.S. Dissolved carbohydrates in the surface water bodies of Ukraine // *Hydrobiol. J.* — 2014. — Vol. 50, N 6. — P. 87—107.
19. 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 // *Russian J. of General Chemistry*. — 2014. — Vol. 84, N 13. — P. 2572—2587.
20. 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 // *Russian J. of General Chemistry*. — 2015. — Vol. 85, N 13. — P. 2965—2984.
21. Macklin M.G., Brewer P.A., Balteanu D. et al. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and

- March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania // *Applied Geochem.* — 2003. — Vol. 18. — P. 241—257.
22. *Nguyen H.L., Braun M., Szaloki I. et al.* Tracing the metal pollution history of the Tisza River through the analysis of a sediment depth profile // *Water, Air, Soil Pollut.* — 2009. — Vol. 200. — P. 119—132.
23. *Osán J., Török S., Alföldy B. et al.* Comparison of sediment pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques // *Spectrochim. Acta, Part B.* — 2007. — Vol. 62. — P. 123—136.
24. *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.
25. *Poleksic V., Lenhardt M., Jaric I. et al.* Liver, gills, and skin histopathology and heavy metal content of the Danube starlet (*Acipenser Ruthenus Linnaeus, 1758*) // *Environ. Toxicol. Chem.* — 2010. — Vol. 29, N 3. — P. 515—521.
26. *Sakan S.M., Đorđević D.S.* Evaluation of heavy metal contamination in sediments using the method of total digestion and determination of the binding forms-Tisza River Basin, Serbia // *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.* — 2010. — Vol. 45, N 7. — P. 783—794.
27. *Szabó Sz., Gosztanyi Gy., Prokisch J.* Measure of heavy metal load in the floodplain of the river Tisza // *Proceedings of the XIX CBGA Congress, Thessaloniki, Greece.* — 2010. — Special volume 100. — P. 133—139.
28. *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 // *Spectrochimica Acta, Part B.* — 2006. — Vol. 61. — P. 1153—1157.
29. *Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P., Skobley M.P.* Methodical peculiarities of the preparation of samples of suspended matter and bottom sediments // *Hydrobiol. J.* — 2016. — Vol. 52, N 2. — P. 83—100.

¹ Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

² Государственная экологическая инспекция в Закарпатской области, Ужгород

Поступила 13.12.16