

УДК [(557.64:556.114)+546.62](28)

## АЛЮМИНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ УКРАИНЫ: СОДЕРЖАНИЕ, ФОРМЫ МИГРАЦИИ, ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДИ АБИОТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

© 2013 г. П. Н. Линник, В. А. Жежеря

*Институт гидробиологии Национальной академии наук Украины*

*04210 Киев, просп. Героев Сталинграда, 12*

*E-mail: peter-linnik@ukr.net*

Поступила в редакцию 28.12.2010 г.

Обсуждены результаты исследований содержания форм алюминия в водных объектах Украины, различающихся гидрологическим режимом, а также физическими и химическими характеристиками. Рассмотрены количественные соотношения взвешенных и растворенных форм алюминия, взаимосвязь между взвешенным алюминием и массой взвеси, роль комплексообразования в миграции Al(III). Проведен анализ распределения Al(III) среди комплексных соединений с растворенными органическими веществами различной химической природы и молекулярной массы (анионная фракция). Показано, что основную роль в связывании Al(III) играют гумусовые вещества.

*Ключевые слова:* алюминий, формы миграции, водохранилища, озера, реки, комплексообразование, гумусовые вещества, молекулярно-массовое распределение

DOI: 10.7868/S032105961302003X

Алюминий принадлежит к числу наиболее распространенных элементов в окружающей среде, занимает третье место после кислорода и кремния и первое среди металлов. Его содержание в земной коре составляет 8.8% по массе. Входит в состав многочисленных минералов, важнейшие из которых – боксит, алунит, нефелин и некоторые другие [10, 26]. В поверхностные водоемы и водотоки алюминий поступает вследствие частичного растворения глин и алюмосиликатов, выпадения атмосферных осадков, а также со сточными водами металлургических предприятий, текстильных и керамических фабрик и многих других производств [10].

Еще не так давно алюминий считался инертным элементом относительно его воздействия на живые организмы. Это было одной из причин недостаточного внимания к нему со стороны исследователей, занимающихся изучением путей миграции элементов в поверхностных водах и особенностей их распределения среди абиотических и биотических компонентов водных экосистем. В Украине до недавнего времени изучению закономерностей распределения алюминия в поверхностных природных водах и его влияния на биоту практически не уделялось должного внимания.

В 1980–1990-х гг. рядом ученых была установлена токсичность алюминия для обитателей водной среды и для человека [30–34]. Примечательно то, что, как и для большинства металлов, степень токсичности зависит от формы нахождения алюминия в водной среде. Установлено [31], что наибольшая токсичность исходит от так называемого неорганического мономерного алюминия. Среди наиболее токсичных его форм выделяют свободные (гидратированные) ионы или аквакомплексы  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  и гидроксокомплексы состава  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)_2^+$ , существующие в слабокислой среде при pH 4.5–5.5 [9, 13, 31, 32]. Эти данные свидетельствуют о том, что в поверхностных водах с пониженным значением pH и низким содержанием органических веществ токсичность алюминия для водных организмов может усиливаться. Особую остроту эта проблема приобрела в странах северного региона (Скандинавские страны, Канада и некоторые другие), где из-за выпадения кислотных дождей концентрация алюминия в водоемах увеличивается вследствие его миграции из донных отложений [9]. Это явление негативно сказывается на жизнедеятельности растительных и животных организмов и, в конечном итоге, на биопродуктивности водое-

мов. Вследствие токсического влияния  $Al(III)$  на рыб у них нарушается осморегуляторный баланс. Возникают также проблемы с дыханием, обусловленные коагуляцией слизи на жабрах [40]. Поэтому в водоемах рыбохозяйственного назначения концентрация алюминия лимитируется по свободным ионам  $Al(III)$  и составляет  $36.0 \text{ мкг/дм}^3$  [1]. Токсическое воздействие  $Al(III)$  на фитопланктон приводит к нарушению деления клеток водорослей и поступлению в них катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Алюминий негативно влияет на метаболизм фосфора в тканях высшей водной растительности [11]. Образование комплексных соединений с неорганическими (фториды, сульфаты и силикаты) и особенно органическими (гумусовые вещества) лигандами приводит к существенному снижению его токсичности [13, 30–32, 39].

В настоящее время установлено нейротоксическое действие алюминия на организм человека и высказывается мнение о его влиянии на возникновение болезни Альцгеймера [34]. В связи с этим содержание  $Al(III)$  в питьевой воде лимитируется. Европейский Союз и Всемирная организация здравоохранения (**ВОЗ**) установили предельную концентрацию алюминия в питьевой воде, равную  $200 \text{ мкг/дм}^3$ , а рекомендуемая концентрация составляет  $50 \text{ мкг/дм}^3$  [29].

Перечисленные факты подтверждают, что исследование сосуществующих форм алюминия в поверхностных водоемах представляет как практический, так и теоретический интерес.

В настоящем исследовании проведено обобщение фактического материала по содержанию алюминия в его различных формах в водных объектах Украины, различающихся между собой гидрологическим режимом, а также рядом физических и химических характеристик их вод.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований были Киевское (средний и нижний участки), Каневское (верхний участок) и Запорожское (верхний участок) водохранилища днепровского каскада, украинский участок р. Дунай, главным образом рукава Килийской дельты, устьевой участок р. Самары (впадает в Запорожское водохранилище), р. Припять и некоторые ее притоки (Словечна, Уборть, Ствига, Горынь, Стырь, Стоход, Льва), р. Ингулец – правый приток р. Днепр (в черте г. Александрии), Сасыкское водохранилище (в прошлом оз. Сасык, опресненное дунайской водой, подаваемой через канал Дунай-Сасык) и оз. Тельбин (в черте г. Киева).

Пробы воды в исследованных водных объектах отбирались из поверхностного ( $\sim 0.5 \text{ м}$ ) и придонного ( $\sim 0.3\text{--}0.5 \text{ м}$  от поверхности дна) горизонтов с использованием батометра Рутнера или модифицированного батометра-бутылки. Для отделения взвешенных веществ пробы природной воды объемом  $0.5\text{--}1.0 \text{ дм}^3$  пропускали через мембранные фильтры “Synpro” (Чехия) с диаметром пор  $0.4 \text{ мкм}$ . Содержание взвесей определялось по разности между массой фильтра со взвесью, высушенного при комнатной температуре, и массой самого фильтра, взвешенного перед фильтрацией.

Концентрация алюминия в воде и взвеси определялась фотометрическим методом с использованием реагента хромазуrolа S [21]. Содержание  $Al(III)$  в составе взвешенных веществ определялось после “мокрого” сжигания фильтров со взвесью в смеси концентрированных серной ( $H_2SO_4$ ) и азотной ( $HNO_3$ ) кислот квалификации “химически чистая” (“х.ч.”) [2].

Концентрация так называемого лабильного алюминия ( $Al_{\text{лаб}}$ ) определялась в пробах фильтрованной воды в максимально короткий промежуток времени после их отбора и фильтрации.  $Al_{\text{лаб}}$  – часть растворенного алюминия ( $Al_{\text{раств}}$ ), определяемая в фильтрованной воде указанным фотометрическим методом без предварительной ее пробоподготовки; вероятно, некоторую часть лабильной фракции могут составлять гидроксокомплексы состава  $Al(OH)_3$  и  $Al(OH)_4^-$ , а остальную – его слабоустойчивые комплексы с **РОВ**, из которых алюминий извлекается реагентом хромазуrolом S.

Общая концентрация растворенного  $Al(III)$  определялась после разрушения его комплексных соединений с природными органическими лигандами путем фотохимического окисления последних. Для этого пробы природной воды объемом  $20 \text{ см}^3$  помещались в кварцевые стаканы, значения рН доводили до  $1.0\text{--}1.5$  концентрированной  $H_2SO_4$  квалификации “х.ч.”, добавляли 2–3 капли 30%-го раствора перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) и облучали ртутно-кварцевой лампой ДРТ-1000 в течение  $2.0\text{--}2.5 \text{ ч}$ .

Для исследования роли отдельных групп растворенных органических веществ (**РОВ**) поверхностных вод в связывании  $Al(III)$  в комплексы использовался метод ионообменной хроматографии. Для этих целей применялись стеклянные колонки, заполненные целлюлозными ионитами: диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ-целлюлозой) и карбоксиметилцеллюлозой (КМ-целлюлозой). Длина колонок –  $27.5 \text{ см}$ , диаметр –  $2.2 \text{ см}$ , высота столбиков сорбентов – соответственно

4.3 и 5.7 см. Свободные объемы колонок составили соответственно 15.0 и 17.6 см<sup>3</sup>. Проба фильтрованной природной воды объемом 0.5–1.0 дм<sup>3</sup> пропусклась последовательно через колонки со скоростью около 1.0 см<sup>3</sup>/мин. Таким образом, РОВ природной воды были разделены на кислотную, основную и нейтральную фракции [22]. В первой из них преобладали гумусовые вещества (ГВ), во второй – белковоподобные соединения, в третьей – углеводы. Преимущество целлюлозных ионитов состоит в том, что с их помощью удается не только разделить РОВ на группы, но и достичь концентрирования органических соединений в каждой группе примерно в 20–25 раз. Это касается, прежде всего, кислотной и основной групп РОВ. Нейтральная фракция РОВ концентрировалась примерно в 5 раз путем упаривания. После разделения на колонках с целлюлозными ионитами в каждой из полученных фракций определялось содержание Al(III) после фотохимического окисления РОВ, описанного выше.

Молекулярно-массовое распределение комплексов Al(III) с РОВ ДЭАЭ-фракции (анионная группа с преобладанием ГВ) исследовалось методом гель-хроматографии с использованием стеклянной колонки, заполненной TSK-гелем HW-50F (Япония). Длина колонки – 80 см, диаметр – 2.8 см, высота столба геля – 59.5 см, свободный объем колонки ( $V_0$ ) – 145 см<sup>3</sup> (для его установления использовали высокомолекулярное вещество – блюдекстран с молекулярной массой 2000 кДа). Предварительно колонку калибровали с помощью растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ, молекулярная масса – 1.0, 2.0, 15.0 и 20.0 кДа) и глюкозы (0.18 кДа); концентрация ПЭГ – 2.0, глюкозы – 0.5 мг/см<sup>3</sup>. Выход веществ из колонки контролировался определением перманганатной окисляемости содержимого каждой фракции. Собрано 18 фракций по 15 см<sup>3</sup> каждая с помощью коллектора DOMBIFRAC D-002 (Украина). Содержание алюминия в полученных фракциях определялось после фотохимического окисления ГВ, описанного выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общее содержание алюминия в исследованных водоемах и водотоках находится в достаточно широком диапазоне – от нескольких десятков до более 18 тыс. мкг/дм<sup>3</sup> (табл. 1), что связано с особенностями их гидрологического режима, физическими и химическими характеристиками вод-

ных масс, а также интенсивностью антропогенного воздействия на водные объекты.

Среднегодовая величина мутности дунайской воды в устьевой области реки составляет от 140–150 до 170–205 мг/дм<sup>3</sup> [23, 24]. В некоторые периоды содержание взвешенных веществ может достигать 500–1500 мг/дм<sup>3</sup> [23]. Особенностью дунайской воды является то, что значительная часть металлов и других загрязняющих веществ переносится водным потоком в составе взвешенных частиц [5, 35]. Алюминий в этом отношении – не исключение. Сасыкское водохранилище принадлежит к числу мелководных водоемов, и взмучивание в нем донных отложений в условиях ветрового перемешивания – частое явление. Поскольку взвешенные частицы содержат адсорбированный Al, то повышение мутности приводит к существенному увеличению концентрации Al в толще воды, что зарегистрировано весной 2010 г. Следовательно, максимальные концентрации Al обнаружены в природных водах, характеризующихся высокой мутностью: в р. Дунай и Сасыкском водохранилище (табл. 1). Таким образом, как крупные реки с высокой скоростью течения, так и мелководные водоемы могут характеризоваться высокими показателями мутности и адсорбированного на взвешенных веществах Al. Наименьшее содержание этого металла обнаружено в воде оз. Тельбин (табл. 1).

Широкий диапазон концентраций Al характерен и для многих других водных объектов мира, что отмечено в [13]. Установлено, что средние концентрации этого элемента в растворенной и взвешенной формах – соответственно 160.0 и  $4.23 \times 10^4$  мкг/дм<sup>3</sup> [20, 27].

Анализ сезонной динамики общего содержания алюминия показал отсутствие в ней четко выраженных закономерностей (рис. 1). В одних случаях наблюдается некоторое снижение концентрации алюминия от весны к зиме (Каневское водохранилище; рис. 1а), в других – наоборот, повышение этого показателя от весны к осени (р. Самара; рис. 1в), в третьих – вообще трудно судить о какой-либо тенденции изменения в его содержании (Запорожское водохранилище, оз. Тельбин) (рис. 1б, 1г). Такая ситуация объясняется как особенностями исследованных водных объектов, так и свойствами самого Al как токсичного элемента для растительных и животных организмов [20]. Этот металл не является биогенным элементом и не изымается из водных масс, как это происходит, например, с такими металлами, как железо, марганец, цинк и др.; не приходится говорить и о биотической составляющей в миграции

**Таблица 1.** Содержание взвешенных веществ и различных форм Al в поверхностных водах Украины, 2009–2010 гг. (здесь и в табл. 2, 3: над чертой – пределы концентраций, под чертой – средние концентрации)

Сезоны года	Содержание взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>	Al <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Al <sub>взв</sub>		Al <sub>раств</sub>	
			мкг/дм <sup>3</sup>	% Al <sub>общ</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% Al <sub>общ</sub>
Киевское водохранилище						
Весна	<u>2.7–15.2</u>	<u>74.2–248.6</u>	<u>26.7–178.6</u>	59.9	<u>23.0–70.0</u>	40.1
	8.5	120.0	71.9		48.1	
Лето	<u>6.0–7.2</u>	<u>159.0–192.0</u>	<u>99.0–118.0</u>	62.5	<u>60.0–74.0</u>	37.5
	6.4	174.3	109.0		65.3	
Осень	<u>0.3–4.5</u>	<u>38.8–90.3</u>	<u>17.7–68.0</u>	53.9	<u>18.8–58.3</u>	46.1
	1.8	66.0	35.6		30.4	
Зима	<u>1.4–12.9</u>	<u>122.0–306.8</u>	<u>39.8–250.0</u>	67.6	<u>56.8–82.2</u>	32.4
	7.2	214.4	144.9		69.5	
Осень*	<u>28.6–285.3</u>	<u>215.0–2596.0</u>	<u>186.7–2516.0</u>	95.1	<u>28.3–116.3</u>	4.9
	95.3	1262.0	1200.0		62.0	
Каневское водохранилище						
Весна	<u>0.2–10.4</u>	<u>54.8–345.5</u>	<u>16.3–226.5</u>	66.7	<u>7.0–119.0</u>	33.3
	4.2	150.6	100.4		50.2	
Лето	<u>0.9–4.6</u>	<u>51.3–155.5</u>	<u>22.2–140.7</u>	69.1	<u>14.8–72.1</u>	30.9
	2.2	106.4	73.5		32.9	
Осень	<u>1.5–4.6</u>	<u>67.8–245.9</u>	<u>28.1–118.6</u>	59.6	<u>18.7–127.3</u>	40.4
	2.6	109.0	65.0		44.0	
Зима	<u>0.2–18.5</u>	<u>85.6–117.4</u>	<u>28.3–52.2</u>	39.2	<u>50.0–75.0</u>	60.8
	4.0	100.3	39.3		61.0	
Запорожское водохранилище						
Весна	<u>10.0–13.7</u>	<u>37.2–64.5</u>	<u>21.5–38.0</u>	57.0	<u>6.5–36.5</u>	43.0
	11.2	51.2	29.2		22.0	
Лето	<u>0.9–13.1</u>	<u>61.8–159.2</u>	<u>24.0–122.6</u>	59.8	<u>33.3–67.0</u>	40.2
	6.9	107.8	64.5		43.3	
Осень	<u>1.0–2.5</u>	<u>67.9–86.2</u>	<u>55.5–68.4</u>	83.0	<u>6.1–21.3</u>	17.0
	1.5	76.4	63.4		13.0	
р. Дунай (украинский участок, рукава Килийской дельты)						
Весна	<u>3.3–66.9</u>	<u>451.0–5219.0</u>	<u>435.0–5208.0</u>	99.2	<u>11.0–44.0</u>	0.8
	43.7	2989.0	2964.0		25.0	
Осень	<u>4.8–118.8</u>	<u>137.3–2816.5</u>	<u>113.6–2804.0</u>	96.9	<u>12.5–35.5</u>	3.1
	24.2	742.0	719.3		22.7	
р. Самара (устье)						
Весна	<u>5.3–6.9</u>	<u>66.3–95.1</u>	<u>53.8–91.6</u>	90.1	<u>3.5–12.5</u>	9.9
	6.1	80.7	72.7		8.0	
Лето	<u>3.4–6.2</u>	<u>86.4–159.1</u>	<u>38.3–120.2</u>	59.7	<u>34.5–57.8</u>	40.3
	8.8	113.0	67.5		45.5	
Осень	<u>1.8–9.3</u>	<u>41.6–198.3</u>	<u>30.8–182.8</u>	89.0	<u>10.8–15.5</u>	11.0
	5.6	120.0	106.8		13.2	

Таблица 1. Окончание

Сезоны года	Содержание взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>	Al <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Al <sub>взв</sub>		Al <sub>раств</sub>	
			мкг/дм <sup>3</sup>	% Al <sub>общ</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% Al <sub>общ</sub>
р. Ингулец (г. Александрия)						
Весна**	10.0	133.4	101.4	76.0	32.0	24.0
Лето**	2.2	101.1	56.7	56.1	44.4	43.9
Осень**	10.4	155.3	77.1	49.6	78.2	50.4
р. Припять						
Лето**	1.6	76.7	36.7	47.8	40.0	52.2
Притоки р. Припяти (Словечна, Уборть, Ствига, Льва)						
Лето	$\frac{3.9-45.7}{20.5}$	$\frac{376.6-681.3}{552.4}$	$\frac{101.3-351.6}{228.4}$	41.3	$\frac{180.0-580.0}{324.0}$	58.7
Притоки р. Припяти (Горынь, Стырь, Стоход)						
Лето	$\frac{4.3-74.3}{27.3}$	$\frac{119.2-896.8}{456.7}$	$\frac{79.2-856.8}{409.3}$	89.6	$\frac{17.0-90.0}{47.4}$	10.4
Сасыкское водохранилище						
Весна	$\frac{9.2-235.5}{122.4}$	$\frac{489.0-18260.0}{9374.5}$	$\frac{473.0-18163.0}{9318.0}$	99.4	$\frac{16.0-97.0}{56.5}$	0.6
Осень**	151.4	6979.0	6941.0	99.5	38.0	0.5
Оз. Тельбин (г. Киев)						
Весна	$\frac{3.8-24.0}{13.2}$	$\frac{16.8-43.7}{31.6}$	$\frac{1.4-27.8}{7.7}$	24.4	$\frac{15.0-36.3}{23.9}$	75.6
Лето	$\frac{1.4-14.0}{6.9}$	$\frac{17.1-70.5}{40.0}$	$\frac{5.4-20.7}{13.2}$	33.0	$\frac{9.3-52.1}{26.8}$	67.0
Осень	$\frac{5.2-8.6}{6.6}$	$\frac{6.0-47.7}{20.4}$	$\frac{1.8-5.7}{3.3}$	16.2	$\frac{3.2-44.4}{17.1}$	83.8

\* Мелководная зона Киевского водохранилища в условиях ветрового перемешивания донных отложений.

\*\* Единичные определения.

Al в поверхностных водах. Существует мнение, что алюминий, находящийся в составе взвеси, в частности в кристаллических решетках минералов, не доступен для планктона [27]; установлено, что увеличение в воде содержания минеральных взвешенных веществ неминуемо сопровождается повышением концентрации алюминия; резкое возрастание в воде количества взвеси зависит от интенсивности процессов взмучивания осадков, которое определяется гидродинамическим режимом водоема. Наиболее выраженные изменения этого режима происходят в периоды весеннего половодья и осенних паводков, а также под воздействием сгонно-нагонных явлений.

*Соотношение взвешенной и растворенной форм алюминия*

Взвешенная форма Al (Al<sub>взв</sub>) преобладает практически во всех исследованных авторами водных объектах, кроме оз. Тельбин, р. Припяти и некоторых ее притоков (табл. 1). Установлено, что в водотоках доля взвешенной фракции этого металла выше, чем в водоемах. Это обусловлено тем, что в реках частицы донных отложений, содержащие Al, подхватываются течением и уносятся потоком воды. Относительное содержание этой формы Al в реках достигает 99.6% от общего содержания этого элемента в воде [27]. В водохранилищах и озерах в состав взвеси входят не только минеральные, но и органические частицы (водо-

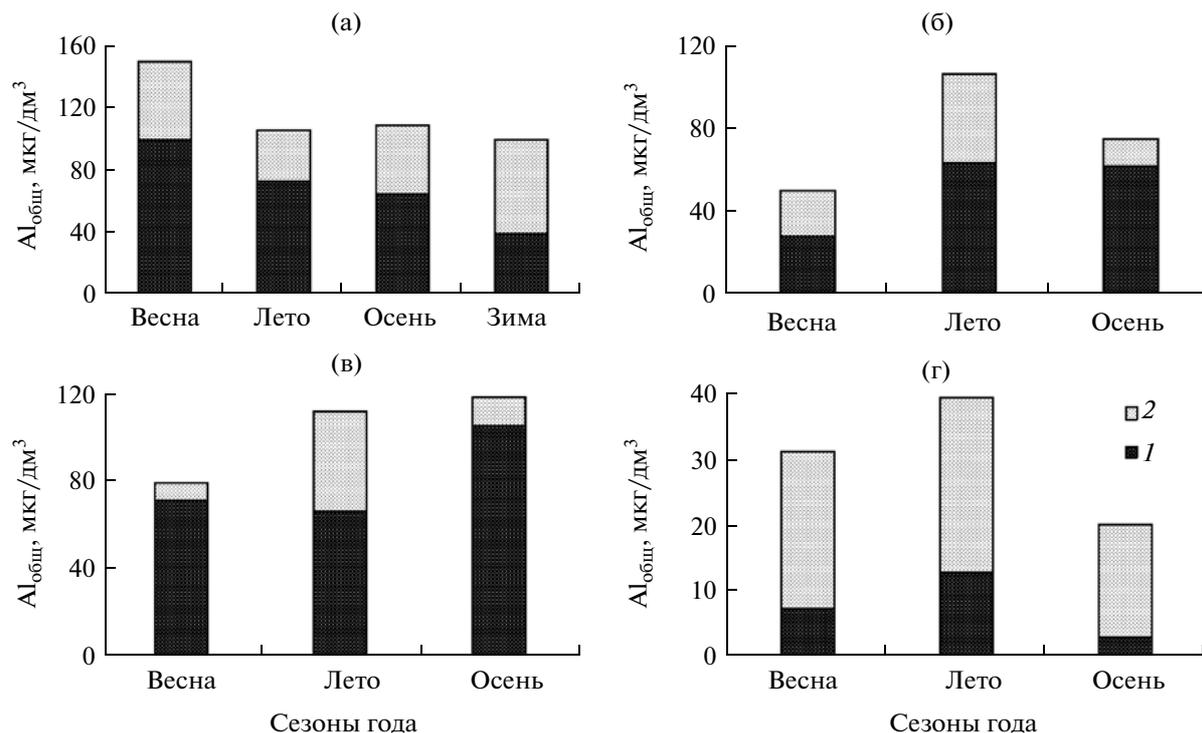


Рис. 1. Сезонные изменения общей концентрации алюминия (средние значения) в воде Каневского (а) и Запорожского (б) водохранилищ, р. Самары (в) и оз. Тельбин (г). 1 и 2 – соответственно  $Al_{\text{взв}}$  и  $Al_{\text{раств}}$ .

росли, колонии бактерий, детрит и др.). В водоемах замедленного действия, особенно в характеризующихся повышенным содержанием РОВ, доля  $Al_{\text{раств}}$  выше, чем в водотоках. Поэтому природа взвешенных частиц имеет большое значение, именно она определяет взаимосвязь содержания  $Al_{\text{взв}}$  и массы взвеси. Определена корреляционная связь между этими показателями для исследованных водных объектов (рис. 2).

Показано, что в одних водоемах наблюдается тесная корреляционная связь, а в других она не выявлена. Так, при значимости 0.01 коэффициенты корреляции оказались следующими: для Киевского водохранилища – 0.89, для Каневского – 0.44, для устьевой области Дуная – 0.75. В то же время для оз. Тельбин и Запорожского водохранилища коэффициенты корреляции – лишь 0.32 и 0.36 соответственно. При проверке значимости двух последних коэффициентов корреляции было установлено, что линейная связь между массой взвеси и содержанием в ней  $Al$  отсутствует. Такое различие в величинах коэффициентов корреляции, очевидно, связано с особенностями состава взвешенных частиц. Если в речных водах круглый год доминируют минеральные компоненты взвеси, то в водохранилищах и озерах ее состав претерпевает сезонные изменения. Во время вегета-

ционного сезона, когда происходит активное развитие фитопланктона и затем его отмирание, взвесь состоит как из минеральных, так и из органических частиц в разных пропорциях. Преобладание в составе взвешенных частиц органической составляющей влияет на соотношения взвешенной и растворенной форм алюминия. В этом случае наблюдается отсутствие корреляционной связи между массой взвеси и содержанием в ней алюминия, что установлено на примерах оз. Тельбин и Запорожского водохранилища. В этих водоемах летом вследствие развития фитопланктона преобладала взвесь органического характера (за счет водорослевой массы), однако заметного увеличения  $Al_{\text{взв}}$  с повышением содержания взвешенных веществ не наблюдалось, что косвенно подтверждает слабую биологическую значимость этого элемента для развития и функционирования водорослей.

В водохранилищах днепровского каскада общее содержание  $Al(III)$  характеризуется сравнительно невысокими показателями. Однако его концентрация в воде может существенно повышаться на мелководных участках вследствие увеличения содержания взвесей при взмучивании донных отложений в условиях ветрового перемешивания. В Киевском водохранилище такая ситуация наблюдается в осенний период (табл. 1).

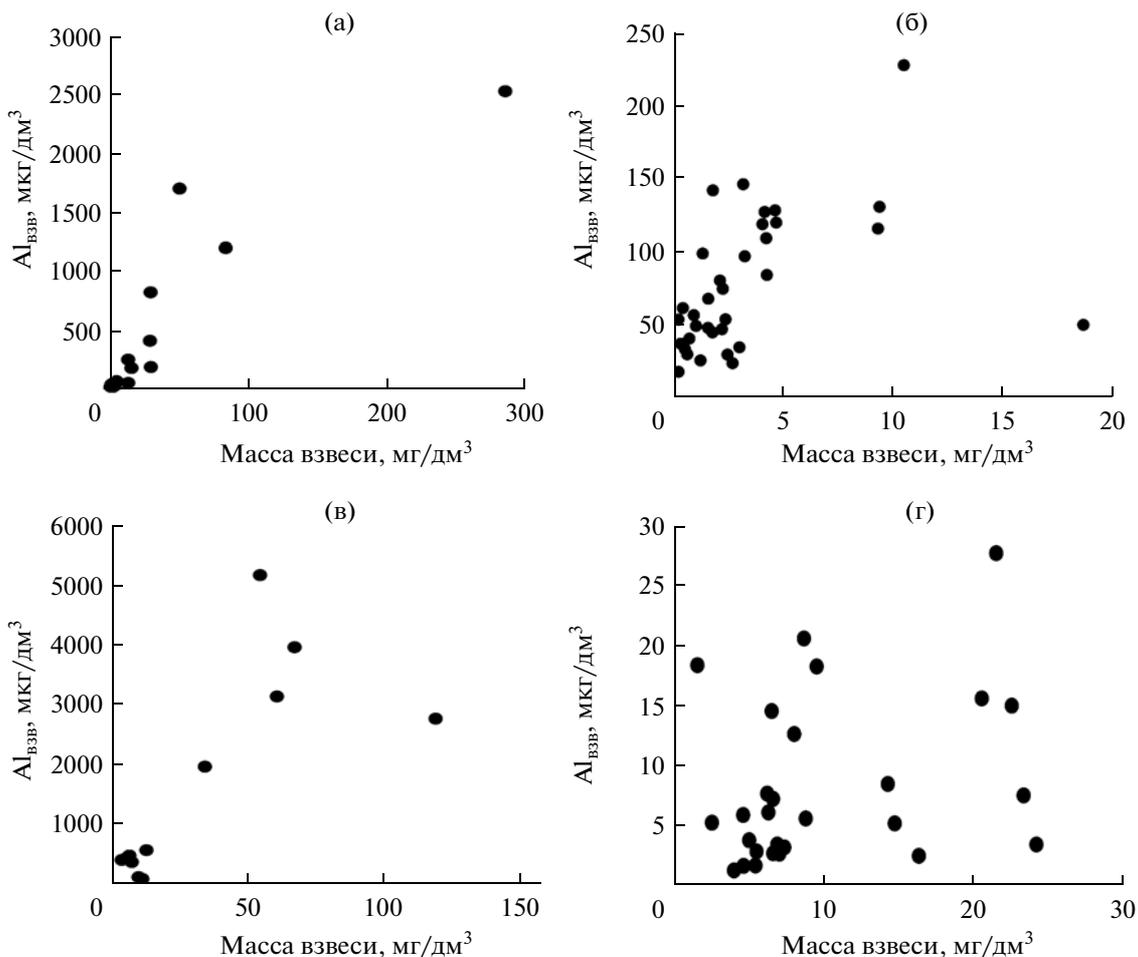


Рис. 2. Взаимосвязь между содержанием алюминия в составе взвешенных частиц ( $Al_{взв}$ ) и массой взвеси в воде Киевского (а) и Каневского (б) водохранилищ, устьевой области Дуная (в) и оз. Тельбин (г).

Как видно из табл. 1,  $Al_{раств}$  составляет относительно небольшую долю в  $Al_{общ}$  в воде, особенно в реках и мелководном Сасыкском водохранилище, что, вероятно, обусловлено слабой растворимостью в воде его минералов и адсорбцией на взвешенных частицах. Однако в некоторых типах природных поверхностных вод концентрация  $Al_{раств}$  может быть достаточно высокой. Наиболее часто это проявляется в водных объектах с повышенным содержанием органических соединений, особенно ГВ. Как известно,  $Al(III)$  активно связывается последними с образованием достаточно прочных комплексов, благодаря чему существенно повышается его миграционная способность. Так, в высокоцветных водах притоков р. Припяти (Словечна, Уборть, Ствига, Льва) концентрация  $Al_{раств}$  достигала летом 2010 г. 180–580 мкг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Указанные притоки отличаются высоким содержанием ГВ [3]. Содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) в них достигает 14.0–26.8 мг/дм<sup>3</sup>, а

цветность воды составляет 120–220° платино-кобальтовой (Pt-Co) шкалы [17, 28]. Это и предопределяет столь значительную концентрацию  $Al_{раств}$  в их водах. Кроме того, величины рН воды этих рек довольно низкие (6.28–7.04). И это также следует рассматривать как один из факторов накопления  $Al(III)$  в воде. При этом относительное содержание  $Al_{раств}$  превышало содержание  $Al_{взв}$  и достигало 52.2–58.7%. В то же время р. Припять и ее притоки с меньшими концентрациями ГВ (Горынь, Стырь, Стоход) отличались невысоким содержанием  $Al_{раств}$  – 17.0–90.0 мкг/дм<sup>3</sup>. В этих притоках концентрация  $C_{орг}$  заметно ниже, чем в перечисленных выше (9.0–10.2 мг/дм<sup>3</sup>) [17], цветность воды находится на уровне 26–72° Pt-Co-шкалы при более высоком значении рН: 7.56–7.98 [28]. В этих реках большая часть  $Al$  находилась в составе взвешенных веществ и достигала почти 90%  $Al_{общ}$  (табл. 1). Указанные притоки содержали в своих водах большее количе-

ство взвеси, чем те, в которых концентрации ГВ были намного выше. В высокоцветной воде притока Мандрога, впадающего в р. Свирь (Ленинградская область), концентрация  $Al_{\text{раств}}$  составляла осенью 2008 г. 590–640 мкг/дм<sup>3</sup>. Содержание ГВ в этой воде достигало почти 200 мг/дм<sup>3</sup> [3]. В обогащенных гумусом водах концентрация  $Al_{\text{раств}}$  превышает его среднюю величину, принятую для речных вод мира и составляющую около 160 мкг/дм<sup>3</sup> [27].

Одним из путей загрязнения водной среды соединениями Al, как и некоторых других металлов, может быть его поступление из донных отложений — так называемое вторичное загрязнение. Однако миграционная способность Al в системе донные отложения — вода, несмотря на его высокое содержание в твердых субстратах, оказывается весьма ограниченной из-за концентрирования и преимущественного нахождения в остаточной фракции донных отложений [37]. Это предопределяет его низкую подвижность и обмен между донными отложениями и водой, контактирующей с ними. Высвобождение Al из таких донных отложений достигается лишь под воздействием концентрированных кислот и температур.

Из литературных источников известно, что к наиболее важным факторам, способствующим повышению миграционной способности металлов в системе донные отложения — вода, относятся дефицит растворенного кислорода в водоемах, снижение величины рН на границе раздела твердой и жидкой фаз, увеличение минерализации воды и концентрации в ней РОВ [12, 14]. Однако в миграционной подвижности Al важное место занимает лишь снижение значений рН, т.е. закисление водоемов, что подтверждается результатами как натуральных, так и экспериментальных исследований [7, 9]. Анаэробные условия не способствуют активизации процесса миграции Al из донных отложений, что было установлено авторами настоящей статьи на примере оз. Тельбин, а также путем экспериментального моделирования [7]. В оз. Тельбин дефицит растворенного кислорода в придонном слое воды сохраняется в течение нескольких месяцев (с весны до осени) и сопровождается формированием анаэробной зоны, однако это не приводит к заметному увеличению концентрации Al в воде (табл. 1). Экспериментальное исследование миграции Al из донных отложений (верхний участок Каневского водохранилища) в условиях дефицита O<sub>2</sub> также не подтвердило его заметного поступления из них в контактирующую воду [7]. Повышенное содержание ГВ, в частности фульвокислот (ФК), в во-

де, контактирующей с илистыми донными отложениями, не оказывало ощутимого влияния на поступление из них Al, несмотря на то, что в экспериментальных системах формировался дефицит O<sub>2</sub> и создавались условия для развития комплексообразования с участием этих природных органических лигандов. Поэтому можно утверждать, что высокое содержание Al в твердых субстратах донных отложений, а также в поровой воде еще не является предпосылкой для активной его миграции в контактирующую воду. Это оказалось также неожиданным, несмотря на существенную разницу величин концентрации  $Al_{\text{раств}}$  в поровом растворе илистых донных отложений (21–27 мг/дм<sup>3</sup>) и в воде, контактирующей с ними (0.04–0.06 мг/дм<sup>3</sup>), что часто рассматривается как важный фактор в обменном процессе. Вероятнее всего, в поровом растворе Al находится в составе высокомолекулярных комплексных соединений с ГВ, которые способны к миграции из донных отложений в меньшей степени, чем низкомолекулярные вещества, а также свободные ионы металлов.

#### *Лабильная фракция алюминия*

В разных водных объектах абсолютное содержание лабильного Al ( $Al_{\text{лаб}}$ ) существенно различается (рис. 3). Так, в воде Киевского водохранилища максимальная концентрация этой фракции составляет около 19.0 мкг/дм<sup>3</sup>. В других исследованных водных объектах она выше: в Каневском водохранилище — 56.0 мкг/дм<sup>3</sup>, Запорожском — 43.7, в Дунае — 25.5, Самаре — 30.0, Ингульце — 38.4, оз. Тельбин — 36.3, притоках Припяти с повышенным содержанием ГВ — 90.0 мкг/дм<sup>3</sup>. Вместе с тем в воде Припяти и ее притоков с низкими концентрациями ГВ —  $Al_{\text{лаб}}$  практически не выявлен (0.0–3.0 мкг/дм<sup>3</sup>).

Результаты гель-хроматографических исследований показали, что практически весь  $Al_{\text{раств}}$  представлен комплексными соединениями с РОВ. Так называемый свободный алюминий  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  и его гидроксокомплексы типа  $Al(OH)_3$  и  $Al(OH)_4^-$  не были обнаружены в процессе гель-хроматографического разделения (по объему выхода из колонки “свободного” алюминия).

Лабильность Al(III), как и других металлов, в условиях поверхностных вод обусловлена прочностью его связывания в комплексах с природными органическими лигандами. Как известно, связывание металлов в комплексы происходит с участием как прочносвязывающих, так и

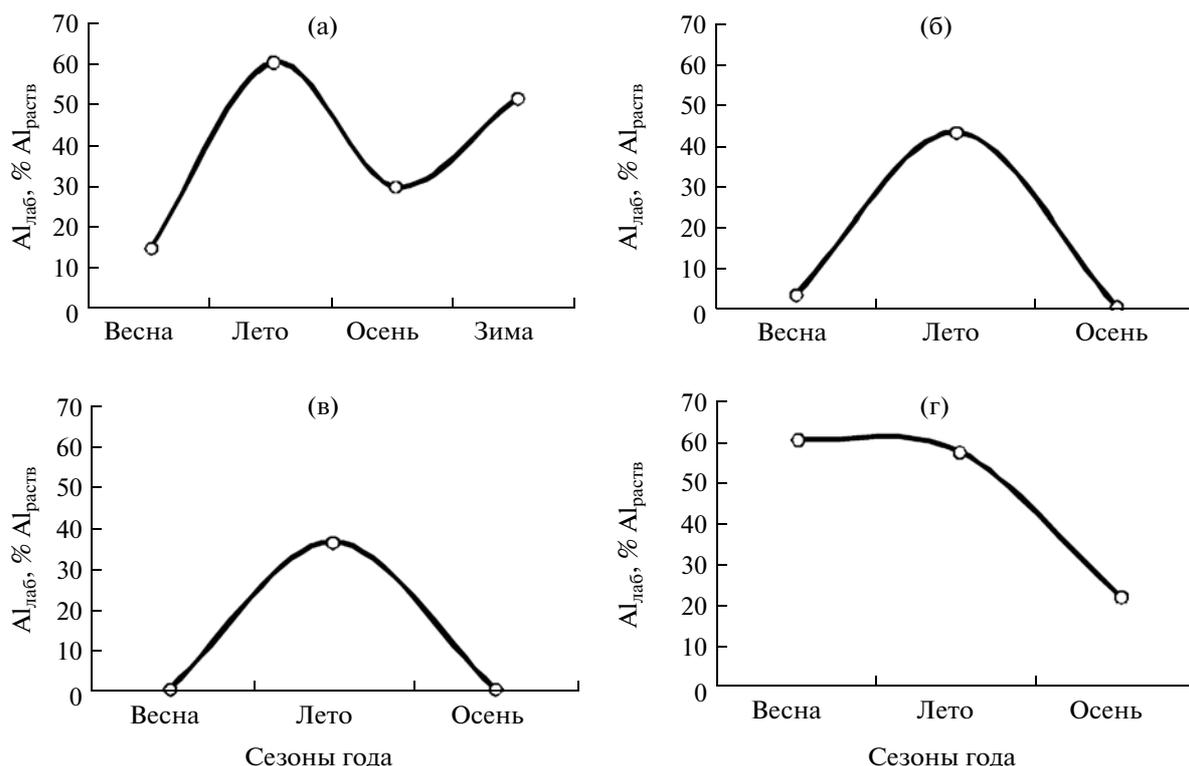


Рис. 3. Относительное содержание  $Al_{\text{лаб}}$  в составе его растворенных форм в воде Каневского (а) и Запорожского (б) водохранилищ, р. Самары (в) и оз. Тельбин (г) в различные сезоны года.

слабосвязывающих центров в комплексообразующих веществах, в частности в макромолекулах ГВ. При определении Al с хромазуолом S в фильтрах природной воды без предварительной их пробоподготовки некоторая часть Al(III) может высвобождаться из органических комплексов и связываться хромазуолом S за счет образования более прочных комплексов. Например, известно, что при pH 4.0 комплекс Al с хромазуолом S характеризуется константой устойчивости, логарифм которой равен 4.3 [25]. Следовательно, можно предполагать, что некоторая часть комплексов Al с природными органическими лигандами имеет меньшую устойчивость, чем его соединение с хромазуолом S, и при добавлении этого реагента Al связывается с ним.

Относительное содержание  $Al_{\text{лаб}}$  в растворенных его формах в целом незначительно и меняется посезонно (рис. 3). Наиболее часто доля менее прочных комплексов  $Al_{\text{лаб}}$  повышается летом и может достигать 35–65%  $Al_{\text{раств}}$ . Иногда это проявляется зимой и даже весной (рис. 3).

#### Роль комплексообразования в миграции алюминия

Комплексообразование в условиях поверхностных водоемов и водотоков играет важную

роль в миграции металлов, так как способствует их нахождению в водной фазе в растворенном состоянии [15, 18, 19, 38], причем в больших концентрациях, чем это возможно в соответствии с термодинамическими расчетами. Благодаря этому усиливается миграционная способность металлов, особенно в случае их связывания в комплексы с природными органическими лигандами, такими как ГВ.

С учетом этого авторами проведены исследования распределения Al(III) среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы. Результаты показали, что основную роль в связывании Al(III) в комплексы играют ГВ (табл. 2). В исследованных водных объектах доля анионных комплексов составляет от 30.5 до 85.6% его растворенных форм.

Некоторые изменения в распределении Al среди различных фракций РОВ наблюдаются в зависимости от сезона года, что обусловлено изменчивостью компонентного состава органических веществ. На рис. 4 представлены результаты таких наблюдений.

На рис. 5 представлены сведения о содержании ГВ в воде исследованных водных объектов [3, 16, 36]. Большая часть Al(III), связанного в ком-

**Таблица 2.** Распределение Al среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы (анионные (с ГВ), катионные (с белковоподобными соединениями) и нейтральные (с углеводами))

Объекты исследования	Общее содержание Al <sub>раств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Относительное содержание Al(III) в составе комплексных соединений, % Al <sub>раств</sub>		
		анионные	катионные	нейтральные
Водохранилища				
Киевское	18.8–116.3	59.9–79.7	0.6–15.3	15.1–30.7
	44.8	70.8	8.0	21.2
Каневское	7.0–127.3	53.0–79.9	0.3–35.6	11.4–33.8
	45.2	62.7	13.8	23.5
Запорожское	6.1–67.0	30.5–82.5	4.1–27.1	9.7–42.4
	30.4	63.3	13.1	23.6
Сасыкское	16.0–97.0	57.4–80.3	15.0–18.6	1.1–27.6
	50.5	68.9	16.8	14.4
Реки				
Дунай	11.0–44.0	52.7–60.8	12.1–22.4	19.8–35.2
	23.8	57.1	16.1	26.8
Самара	3.5–57.8	48.3–53.3	14.1–20.5	28.4–34.7
	28.0	50.3	17.2	32.6
Ингулец	32.0–78.2	51.2–65.9	6.1–15.2	21.5–38.1
	51.5	60.1	10.7	29.2
Припять*	40.0	85.6	3.9	10.5
Ствига*	580.0	76.6	14.3	9.1
Озера				
Тельбин	3.2–52.1	34.6–77.8	4.3–18.3	11.5–54.7
	21.0	55.7	10.1	34.2

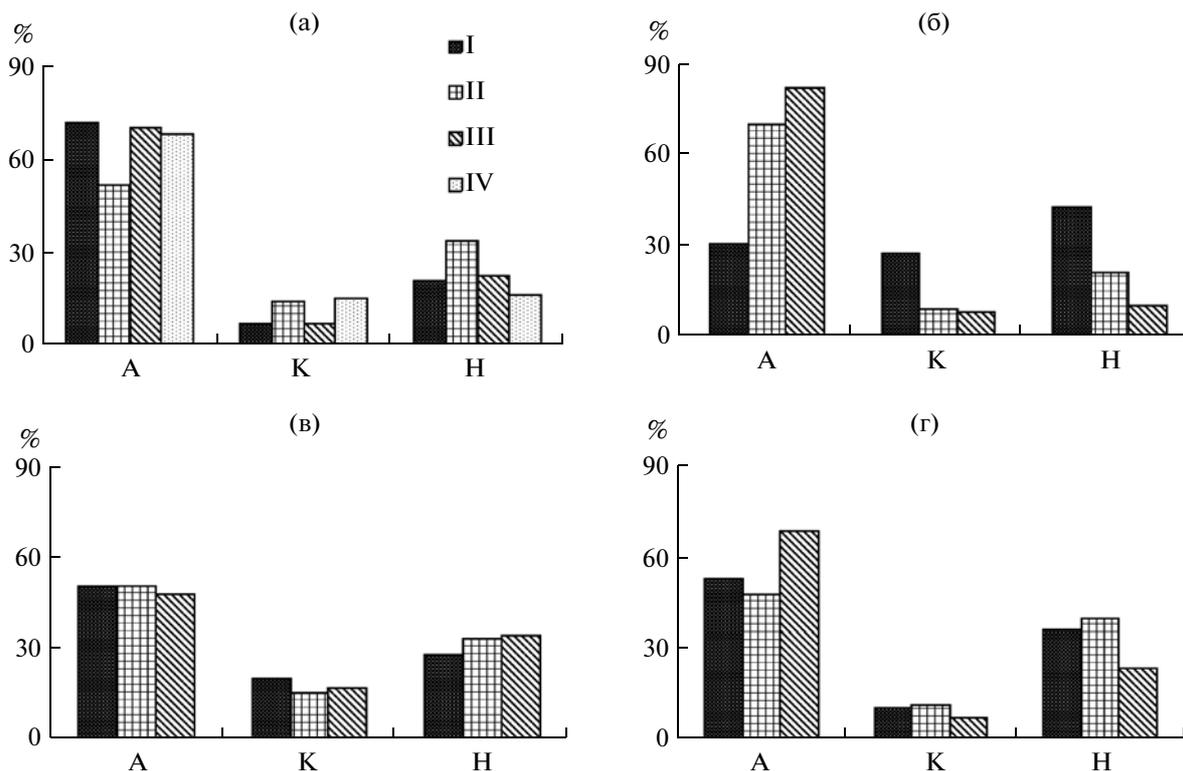
\* Единичные определения.

плексы, была обнаружена в составе анионных соединений, т.е. с ГВ – преобладающей фракцией в кислотной группе РОВ (рис. 4). Снижение содержания ГВ в воде (как это наблюдается, например, в водоемах и водотоках юга Украины, озерных системах г. Киева) естественно приводит к некоторому снижению ее комплексообразующей способности. Тем не менее, даже в таких водных объектах Al обнаруживается преимущественно в виде анионных комплексных соединений (табл. 2).

В Киевском водохранилище содержание анионных комплексов Al(III) всегда высоко (рис. 4а) из-за наибольших величин концентрации ГВ в воде этого водоема [4]. Лишь летом их доля несколько снижается (до 54%) вследствие уменьшения в воде концентрации ГВ. То же можно отметить и для нижерасположенного Каневского водохранилища, где ГВ – преобладающая группа в составе РОВ. В Запорожском водохранилище и оз. Тельбин доля анионной фракции Al увеличивается от весны к осени (рис. 2б, 2г) [8]. В первом

случае это обусловлено отличием в добегании вод с большей цветностью из вышерасположенных водохранилищ [6]. В оз. Тельбин, как высокобиопродуктивном водоеме с активным “цветением” воды, не исключена возможность образования планктонного гумуса, вследствие чего доля анионных комплексов Al(III) увеличивается к осени. Для других водных объектов не установлены изменения в сезонной динамике анионных комплексов Al (например, в р. Самаре; рис. 2в).

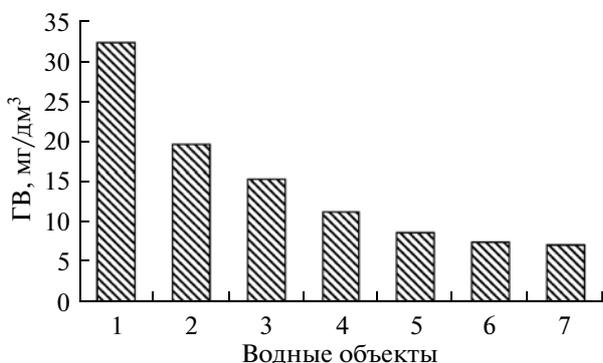
Заметную роль в связывании Al(III) в комплексы, наряду с ГВ, играют также вещества нейтральной фракции РОВ (табл. 2; рис. 4в, 4г). Особенно это проявляется в воде оз. Тельбин, где содержание соединений указанной фракции (углеводов) примерно такое же, как и ГВ (по неопубликованным данным Т.А. Васильчук и В.П. Осипенко, концентрация первых составляет в среднем около 4.0, а вторых – около 7.0 мг/дм<sup>3</sup>).



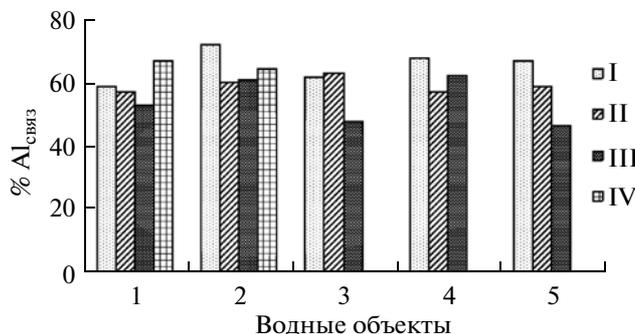
**Рис. 4.** Относительное содержание Al(III) в составе анионных (А), катионных (К) и нейтральных (Н) комплексов РОВ (% Al<sub>раств</sub>) в воде Киевского (а) и Запорожского (б) водохранилищ, р. Самары (в) и оз. Тельбин (г) в зависимости от сезона года. Здесь и на рис. 6: I – весна, II – лето, III – осень, IV – зима.

Учитывая то, что преобладающая часть Al<sub>раств</sub> в исследованных водных объектах находилась в составе анионных комплексных соединений, основное внимание авторами настоящей статьи уделено изучению молекулярно-массового распределения именно этих комплексов. Оказалось, что среди них доминируют соединения с относительно невысокой молекулярной массой, не пре-

вышающей 2.0 кДа (табл. 3). Доля таких комплексов составляет от 48.7 до 73.8% общей суммы анионных соединений Al. В воде р. Припяти больше 50% анионных комплексов Al(III) составляли соединения с молекулярной массой >5 кДа. Основную роль в комплексообразовании играют ФК, как преобладающая фракция не только в составе ГВ, но и в общем балансе РОВ.



**Рис. 5.** Содержание ГВ в воде некоторых водных объектов, по данным [2, 15, 33]. 1–4 – соответственно Киевское, Каневское, Кременчугское и Каховское водохранилища Днепра; 5 – украинский участок Дуная; 6 – Сасыкское водохранилище; 7 – оз. Тельбин.



**Рис. 6.** Относительное содержание анионных комплексных соединений Al(III) с молекулярной массой ≤2.0 кДа (% Al<sub>связ</sub>) в исследованных водных объектах в различные сезоны года. Al<sub>связ</sub> – алюминий, связанный в анионной фракции. 1–3 – соответственно Киевское, Каневское и Запорожское водохранилища; 4 – р. Ингулец; 5 – оз. Тельбин.

**Таблица 3.** Молекулярно-массовое распределение комплексов Al(III) с анионной фракцией РОВ

Водные объекты	Относительное содержание Al(III) в составе анионных комплексов с различной молекулярной массой			
	<1.0 кДа	1.0–2.0 кДа	5.0–20.0 кДа	>20.0 кДа
Водохранилища				
Киевское	$\frac{14.7-46.6}{36.5}$	$\frac{9.9-27.8}{20.3}$	$\frac{16.6-40.6}{25.9}$	$\frac{5.0-27.1}{17.3}$
Каневское	$\frac{9.2-54.3}{35.4}$	$\frac{18.1-59.8}{32.1}$	$\frac{8.1-37.1}{19.7}$	$\frac{0.2-20.2}{12.8}$
Запорожское	$\frac{24.7-45.7}{33.8}$	$\frac{17.6-33.5}{25.6}$	$\frac{8.4-35.6}{24.1}$	$\frac{4.9-28.3}{16.6}$
Сасыкское	$\frac{7.7-59.0}{33.4}$	$\frac{14.5-66.3}{40.4}$	$\frac{13.5-26.0}{19.8}$	$\frac{0.0-13.0}{6.5}$
Реки				
Дунай	$\frac{15.0-61.5}{42.8}$	$\frac{7.2-34.4}{19.2}$	$\frac{12.7-33.2}{19.8}$	$\frac{17.4-19.5}{18.2}$
Самара	$\frac{27.2-74.3}{44.2}$	$\frac{9.8-31.2}{19.7}$	$\frac{3.9-26.7}{16.3}$	$\frac{12.0-32.5}{19.8}$
Ингулец	$\frac{16.2-26.0}{22.5}$	$\frac{31.9-51.8}{40.1}$	$\frac{24.2-27.3}{25.7}$	$\frac{4.7-18.5}{11.6}$
Припять*	25.6	23.1	29.2	22.1
Ствига*	43.0	19.3	25.6	12.1
Озера				
Тельбин	$\frac{7.5-69.3}{31.6}$	$\frac{17.5-37.9}{27.6}$	$\frac{7.6-42.4}{23.9}$	$\frac{5.6-27.8}{16.9}$

\* Единичные определения.

Четко выраженной сезонной динамики комплексов Al(III) с молекулярной массой  $\leq 2.0$  кДа выявить не удалось (рис. 6). Однако выявляется тенденция к некоторому увеличению их относительного содержания весной. В Киевском водохранилище указанные комплексные соединения преобладали зимой, а в Запорожском – весной и летом.

### ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований содержания и состояния алюминия в поверхностных водоемах и водотоках Украины показали, что преобладающая форма миграции Al в них – Al<sub>взв</sub>. В речных водах с повышенным содержанием взвешенных веществ содержание этой формы Al(III) всегда выше, чем в воде водохранилищ Днепра, отличающихся намного меньшим количеством взвеси. Прежде всего, это касается украинского участка р. Дунай, где доминирует минеральная взвесь. На мелководных участках водохранилищ

(например, Киевского и Сасыкского) содержание Al<sub>взв</sub> также может существенно повышаться (до 2.5–18.2 мг/дм<sup>3</sup>) вследствие взмучивания донных отложений в условиях интенсивного ветрового перемешивания.

Природа взвешенных веществ (минеральные или органические) существенно влияет на взаимосвязь между содержанием Al<sub>взв</sub> и массой взвеси. В случае значительной доли органической составляющей в составе взвешенных веществ наблюдается существенное ослабление корреляционной связи между этими характеристиками или ее отсутствие.

Диапазон колебаний концентрации Al<sub>раств</sub> в исследованных водных объектах намного уже, чем взвешенных форм, однако он достаточно широк, что обусловлено комплексообразованием с участием, в основном, РОВ. Практически полное связывание Al(III) в комплексы с природными органическими лигандами установлено путем гель-хроматографических исследований. Лабиль-

ная фракция  $Al_{\text{раств}}$  составляет в целом незначительную его часть, однако может существенно повышаться в летнее время и составлять 35–65%. Это свидетельствует о доминировании в воде в этот период менее прочных комплексов  $Al(III)$  с РОВ.

Определяющую роль в комплексообразовании играют ГВ – важнейшая и наиболее распространенная фракция РОВ. С увеличением их содержания в воде существенно повышается концентрация  $Al_{\text{раств}}$ , что установлено на примере некоторых притоков р. Припяти. Вместе с тем даже в водных объектах с низким содержанием ГВ  $Al(III)$  находился в большей степени в составе анионной фракции РОВ, что подтверждает его связывание в комплексы прежде всего с ГВ. Среди других органических веществ исследованных водных объектов заметную роль в комплексообразовании играют также органические вещества нейтральной природы (главным образом углеводы).

Среди анионных комплексов  $Al(III)$ , доминирующих в исследованных водных объектах, преобладают соединения с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 2.0 кДа. Основную роль в связывании  $Al$  в комплексы играют ФК, как наиболее распространенная группа органических веществ не только в составе гумусовых кислот, но и в общей сумме РОВ.

Преимущественное нахождение  $Al(III)$  в поверхностных водах в связанном состоянии в составе взвешенных частиц или комплексных соединений с РОВ способствует снижению химической и биологической активности этого элемента, а соответственно – и его токсичности для живых организмов. Появление токсичных форм  $Al$  в водной среде, таких как  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)_2^+$ , маловероятно, поскольку рН исследованных вод – 8.0–8.5, а иногда и выше. К тому же в исследованных водоемах активно происходит комплексообразование с участием природных органических лигандов, в частности ГВ, а также в достаточной мере развиты адсорбционные процессы на взвешенных частицах. Вероятность миграции  $Al$ , в том числе наиболее токсичных его форм, из донных отложений в контактирующую с ними воду достаточно низкая.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтунин В.С., Белавцева Т.М. Контроль качества воды: Справочник. М.: Колос, 1993. 367 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. Бусева А.И., Трофимова Н.В. М.: Химия, 1984. 432 с.
3. Васильчук Т.А., Осипенко В.П. Компонентный состав растворенных органических веществ природных поверхностных вод с высокой цветностью // Гидрология, гідрохімія і гідроекологія. Наук. збірник / Відп. ред. Хільчевський В.К. Київ: Обрії, 2010. Т. 3. № 20. С. 136–141.
4. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ / Под. ред. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Киев: Наук. думка, 1989. 216 с.
5. Гидроэкология украинского участка Дуная и сопредельных водоемов / Под ред. Харченко Т.А., Тимченко В.М., Ковальчук А.А. и др. Киев: Наук. думка, 1993. 328 с.
6. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ и методы его прогнозирования. Киев: Наук. думка, 1979. 292 с.
7. Жежеря В.А., Линник П.М. Експериментальне дослідження міграції алюмінію з донних відкладів залежно від концентрації розчиненого кисню і величини рН води // Гидрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. збірник / Відп. ред. Хільчевський В.К. Київ: Обрії, 2010. Т. 2. № 19. С. 129–137.
8. Жежеря В.А., Линник П.М. Форми міграції алюмінію у воді Запорізького водосховища // Гидрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. збірник / Відп. ред. Хільчевський В.К. Київ: Обрії, 2010. Т. 3. № 20. С. 103–111.
9. Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. М.: Химия, 1991. 144 с.
10. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 240 с.
11. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
12. Линник П.Н. Влияние различных факторов на десорбцию металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования // Гидробиол. журн. 2006. Т. 42. № 3. С. 97–114.
13. Линник П.Н. Алюминий в природных водах: содержание, формы миграции, токсичность // Гидробиол. журн. 2007. Т. 43. № 2. С. 80–102.
14. Линник П.Н., Зубко А.В. Гумусовые вещества как важный фактор в миграции металлов в системе донные отложения – вода // Экологическая химия. 2007. Т. 16. № 2. С. 69–84.
15. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
16. Линник П.Н., Осадчая Н.Н., Набиванец Ю.Б., Евтушенко Н.Ю. Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в воде Дуная на различных его участках // Вод. ресурсы. 1993. Т. 20. № 4. С. 449–454.
17. Майстренко Ю.Г. Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины (бассейны Днепра и Дуная). Киев: Наук. думка, 1965. 240 с.

18. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
19. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
20. *Никаноров А.М., Жулидов А.В.* Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 312 с.
21. *Савранский Л.И., Наджафова О.Ю.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Си, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналитической химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1613–1617.
22. *Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П.* Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод // Журн. аналитической химии. 1974. Т. 29. № 8. С. 1626–1633.
23. *Тимченко В.М.* Гидрологические факторы формирования гидробиологического режима Дуная и лиманов Северо-Западного Причерноморья // Гидробиология Дуная и лиманов Северо-Западного Причерноморья. Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1986. С. 3–19.
24. *Тимченко В.М.* Экологическая гидрология водоемов Украины. Киев: Наук. думка, 2006. 384 с.
25. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. 266 с.
26. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 5. 623 с.
27. Химия океана / Отв. ред. Бордовский О.К., Иваненков В.Н. М.: Наука, 1979. Т. 1. 519 с.
28. Экологическое состояние трансграничных участков рек бассейна Днепра на территории Украины / Под ред. Васенко А.Г., Афанасьева С.А. Киев: Академперіодика, 2002. 355 с.
29. Aluminium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality // Guidelines for Drinking-water Quality, 2<sup>nd</sup> ed. Addendum to V. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva: World Health Organization, 1998. 9 p.
30. *Bi S.P., Yang X.D., Zhang F.P. et al.* Analytical methodologies for aluminium speciation in environmental and biological samples – a review // Fresenius' J. Anal. Chem. 2001. V. 370. P. 984–996.
31. *Driscoll C.T.* Aluminum in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects // Environ. Health Perspectives. 1985. V. 63. P. 93–104.
32. *Driscoll C.T.* The chemistry of aluminium in surface waters // The environmental chemistry of aluminium / Ed. Sposito G. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1989. P. 242–277.
33. *Exley C., Wicks A.J., Hubert R.B., Birchall J.D.* Polynuclear aluminum and acute toxicity in the fish // J. Theor. Biol. 1994. V. 167. P. 415–416.
34. *Forbes W.E., McLachlan D.R.C.* Further thoughts on the aluminum – Alzheimer's disease link // J. Epidemiol. Commun. Health. 1996. V. 50. P. 401–403.
35. *Linnik P., Timchenko V.* Sedimentation in selfpurification of the Danube water // Proc. XIX<sup>th</sup> Conf. "Danube countries on hydrological forecasting and hydrological bases of water management". Osijek, 1998. P. 833–839.
36. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. NATO Science Series. IV / Eds. Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. Dordrecht: Springer, 2005. V. 52. P. 135–154.
37. *Polyák K., Hlavay J.* Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton // Fresenius' J. Anal. Chem. 1999. V. 363. P. 587–593.
38. *Salomons W., Förstner U.* Metals in the hydrocycle. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 352 p.
39. *Weng L., Temminghoff J.M., Riemsdijk V.* Aluminium speciation in natural waters: measurement using Donnan membrane technique and modeling using NICA-Donnan // Water Reserces. 2002. V. 36. № 17. P. 4215–4226.
40. *Witters H.E.* Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems // Ecotoxicol. Environ. Safety. 1998. V. 41. P. 90–95.