

УДК 546.77:556.114(556.531:556.551)

П. Н. Линник, И. И. Игнатенко

### МОЛИБДЕН В ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ: СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Обсуждены результаты многолетних исследований содержания молибдена в разнотипных водных объектах Украины (реки, водохранилища, малые озера) в связи с аналогичными данными для поверхностных вод других регионов мира. Общее содержание металла в воде исследованных водоемов и водотоков находится в пределах 0,7—19,1 мкг/дм<sup>3</sup>, за исключением загрязненного участка р. Стугна, где его максимальная концентрация достигает 91,8 мкг/дм<sup>3</sup>. Доминирующей формой нахождения молибдена в воде является растворенная, составляющая в среднем 73,5—91,3% Mo<sub>общ.</sub>. В большинстве водных объектов концентрация молибдат-аниона (MoO<sup>-</sup>) как одной из форм миграции находится ниже предела обнаружения каталитическим методом. Лишь в воде р. Стугны на участке, подверженном загрязнению металлом, содержание MoO<sup>-</sup> достигало 26,5—73,0% Mo<sub>раств.</sub>. Основная часть растворенного молибдена обнаружена в составе различных групп органических соединений. Его содержание оказалось наибольшим (62,4—83,3% Mo<sub>связ.</sub>) в составе кислотной группы, где преобладают гумусовые вещества (ГВ). В озерных системах г. Киева значительная часть (41,4—58,3% Mo<sub>связ.</sub>) растворенного молибдена находилась в нейтральной группе органических соединений. Рассмотрены также результаты исследований кинетики связывания молибдена ГВ и органическими соединениями природной воды.

**Ключевые слова:** молибден, формы нахождения, связывание в комплексы, гумусовые вещества, реки, водохранилища, озера.

Молибден относится к числу важных микроэлементов, необходимых для нормального развития и функционирования растительных, животных и микроорганизмов. Входя в состав ферментов (по разным данным, их около 60), в том числе нитрогеназы, нитратредуктазы и других, он участвует в реакциях азотного обмена растений и микроорганизмов [22, 80]. Образование хлорофилла также происходит при наличии в воде молибдена. При его дефиците в растениях ослабляется синтез белков, витамина С и каротина. Имеются данные о том, что молибден способствует росту фитопланктона, перифитона и макрофитов. Считается, что концентрация элемента ниже 0,06 мкг/дм<sup>3</sup> может лимитировать развитие этих гидробионтов, поскольку при добавке молибдена в воду первичная продукция повышалась. Оптимальная же концентрация составила 25 мкг/дм<sup>3</sup>, при дальнейшем ее увеличении рост подавлялся [37, 38]. Экстремально низкая концентрация

© П. Н. Линник, И. И. Игнатенко, 2015

(< 96 нг/дм<sup>3</sup>) ограничивает усвояемость азота пресноводными цианобактериями [41].

Повышенное содержание молибдена в почвах и питьевых водах может быть одной из причин нарушения пищеварения, заболевания сосудов, костей, изменения печени и почек у животных и человека [24]. Избыток этого элемента в организме вызывает хроническое заболевание человека и животных, проявляющееся в эндемической молибденовой подагре, возникающей вследствие нарушения обмена веществ, повышении содержания мочевой кислоты в крови и отложениях ее солей в суставах и других тканях и органах. Суточная потребность взрослого человека в молибдене составляет 75—250 мкг. В разных странах она несколько различается, не выходя за указанные пределы [64]. Высокие дозы могут иметь пагубные последствия для здоровья человека. Отравление молибденом вызывает подагру, диарею, анемию, а также обострение ряда профессиональных заболеваний. В соответствии с рекомендациями Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) концентрация молибдена в питьевой воде не должна превышать 70 мкг/дм<sup>3</sup> (цит. по [72]). Считается, что молибдат-ион ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) не является биологически активным до тех пор, пока не войдет в состав различных ферментов. Методом электронного парамагнитного резонанса доказано существование Mo(V) в биологических жидкостях, что подтверждает большую активность восстановленной формы молибдена в водной среде [80].

К природным источникам поступления молибдена в окружающую водную среду относится, прежде всего, выветривание руд из изверженных и осадочных пород, особенно глинистых сланцев, с последующим стоком в реки и озера. Этот металл может поступать в поверхностные водные объекты также вследствие процесса выщелачивания молибденовых руд и сжигания угольного топлива [72]. Важным антропогенным источником загрязнения природных вод молибденом являются микроудобрения, содержащие его в своем составе [26, 72].

Принято считать, что концентрация молибдена в незагрязненных пресных поверхностных водах обычно низкая [30, 34, 38, 80]. В речных водах она составляет в среднем около 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>, а в морских и океанических — не превышает 10,0 мкг/дм<sup>3</sup> [60, 72]. В индустриально развитых регионах, особенно тех, где происходит добыча молибдена и производство продукции с его использованием, содержание металла в поверхностных водах достигает, по разным данным, от 70,0 мкг/дм<sup>3</sup> до 0,2—0,4 мг/дм<sup>3</sup> [30, 34]. Например, в дренажных водах вблизи промышленных предприятий по производству микроудобрений и стали его концентрация достигает соответственно 130,0 и 75,0 мкг/дм<sup>3</sup> [26].

Цель настоящей работы — обобщение результатов многолетних исследований содержания, сосуществующих форм и закономерностей миграции молибдена в разнотипных водных объектах Украины и их обсуждение в контексте соответствующих данных для водотоков и водоемов других регионов мира.

**Материал и методика исследований.** Объектами исследований были разнотипные водные объекты: водохранилища Днепроовского каскада, реки Припять и ее притоки, Десна, Дунай, Южный Буг, Стугна, озера и пруды г. Киева. Пробы отбирали с поверхностного горизонта на глубине ~ 0,5 м. Для отделения взвешенных веществ воду пропускали через мембранный фильтр «Супрог» (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм.

Концентрацию молибдат-аниона в фильтрате определяли каталитическим методом, базирующимся на каталитическом действии Mo(VI) в реакции окисления йодида пероксидом водорода в кислой среде [21, 84]. При комнатной температуре и отсутствии Mo(VI) указанная реакция происходит медленно, но существенно ускоряется при его наличии. Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации выделяющегося йода в растворе. Предел обнаружения Mo(VI) составляет 0,7 мкг/дм<sup>3</sup>, а калибровочная кривая имеет линейный вид в пределах 1—1000 мкг/дм<sup>3</sup> [84].

Общую концентрацию растворенного молибдена в фильтратах природной воды устанавливали указанным выше методом после их облучения УФ-светом с целью разрушения растворенных органических веществ (РОВ). Для этого к 30—40 см<sup>3</sup> природной воды добавляли по 3—4 капли концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> градации «х. ч.» и 30%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и облучали в кварцевых стаканах лампой ДРТ-1000 в течение 2,0—2,5 ч.

Для определения содержания молибдена в составе взвешенных веществ мембранные фильтры с взвесью подвергали «мокрому сжиганию» в смеси концентрированных HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Химическую природу растворенных соединений молибдена исследовали методом ионообменной хроматографии, как описано ранее [17]. Для этого фильтрат природной воды последовательно пропускали через колонки с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза). В полученных после разделения кислотной, основной и нейтральной фракциях измеряли концентрацию молибдена после фотохимической деструкции содержащихся в них органических соединений.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

*Общее содержание молибдена (Mo<sub>общ</sub>) и соотношение его растворенной (Mo<sub>раств</sub>) и взвешенной (Mo<sub>взв</sub>) форм.* В исследованных водных объектах содержание Mo<sub>общ</sub> характеризовалось широким интервалом — 1,4—91,8 мкг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Наибольшие значения характерны для р. Стугны, испытывающей антропогенное загрязнение вследствие поступления обогащенной молибденом воды из золоотвала Трипольской ТЭС [9]. Сжигание угольного топлива и мазута на указанной ТЭС стало важным источником накопления молибдена в золе и его дальнейшего проникновения в окружающую водную среду за счет грунтовых вод. Наименьшие концентрации металла характерны для рек бассейна р. Припяти, несмотря на то, что содержание гумусовых веществ (ГВ) в их воде сравнительно высокое — 122,0—126,5 мг/дм<sup>3</sup> [51, 52]. Таким образом, содержание молибдена в исследованных водных объектах и незагрязненных водотоках и водоемах различных регионов мира часто достаточно близкое (табл. 2), что согласуется с дан-

**1. Содержание молибдена и соотношение его растворенной и взвешенной форм в исследованных водных объектах (2006—2013 гг.)**

Водные объекты	Mo <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Mo <sub>раств</sub>		Mo <sub>взв</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	%	мкг/дм <sup>3</sup>	%
Водохранилища					
Киевское, нижний участок	<u>1,2 – 18,3</u> 4,2	<u>1,1 – 14,6</u> 3,6	<u>80,9 – 95,9</u> 86,9	<u>0,2 – 4,4</u> 0,6	<u>4,1 – 24,3</u> 13,1
Каневское					
верхний участок	<u>1,4 – 19,1</u> 3,8	<u>1,3 – 15,1</u> 3,4	<u>78,8 – 96,7</u> 89,6	<u>0,1 – 4,0</u> 0,4	<u>3,3 – 21,2</u> 10,4
средний участок	<u>2,2 – 14,5</u> 4,8	<u>2,1 – 13,9</u> 4,2	<u>79,1 – 95,8</u> 87,5	<u>0,2 – 0,8</u> 0,6	<u>11,3 – 13,8</u> 12,5
нижний участок	<u>2,9 – 5,3</u> 4,3	<u>2,5 – 4,7</u> 3,8	<u>76,2 – 88,7</u> 88,3	<u>0,4 – 0,6</u> 0,5	<u>11,3 – 13,8</u> 11,7
Александровское (р. Юж. Буг)	1,9—3,6	×	×	×	×
Ташлык, водоем-охладитель Южно-Украинской АЭС	<u>2,2 – 14,9</u> 7,5	×	×	×	×
Реки					
Припять	<u>1,0 – 13,1</u> 4,7	<u>0,9 – 10,9</u> 4,1	<u>73,7 – 89,4</u> 87,2	<u>0,1 – 3,4</u> 0,6	<u>10,0 – 26,3</u> 12,8
Реки бассейна Припяти					
Словечна	2,0—2,6	1,7—2,0	77,9—85,0	0,3—0,6	15,0—22,1
Уборть	3,9—5,0	3,4—3,5	62,0—89,7	0,4—1,1	10,3—38,0
Ствига	0,9—3,1	0,7—2,2	65,4—76,5	0,2—1,7	23,5—34,6
Льва	3,7—5,7	1,5—3,9	40,9—70,4	0,9—2,2	29,6—59,1
Горынь	2,7—4,4	1,8—3,4	68,8—79,7	0,7—0,9	20,3—31,2
Стырь	2,2—4,2	2,0—3,4	82,9—92,5	0,7—0,2	7,5—17,1
Простырь	1,7—3,3	1,7—2,8	83,1—97,7	0,05—0,5	2,3—16,9
Десна	<u>2,4 – 5,4</u> 3,4	<u>2,3 – 4,2</u> 3,1	<u>78,4 – 95,9</u> 90,3	<u>0,1 – 1,2</u> 0,3	<u>4,1 – 21,6</u> 9,7
Дунай, Килийская дельта	<u>3,7 – 8,6</u> 5,4	<u>1,3 – 5,0</u> 3,0	<u>26,9 – 97,0</u> 55,6	<u>0,2 – 4,6</u> 2,5	<u>3,0 – 73,1</u> 44,4
Стугна	<u>5,8 – 91,8</u> 26,8	<u>5,4 – 40,5</u> 19,7	<u>44,1 – 93,1</u> 73,5	<u>0,4 – 51,3</u> 7,1	<u>6,9 – 55,9</u> 26,5
Южный Буг	0,7—6,0	×	×	×	×

Продолжение табл. 1

Водные объекты	Mo <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Mo <sub>раств</sub>		Mo <sub>взв</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	%	мкг/дм <sup>3</sup>	%
Озера и пруды г. Киева					
Вербное	1,0 – 18,2	0,9 – 17,7	83,2 – 98,2	0,1 – 0,9	1,8 – 16,8
	4,9	4,4	89,8	0,7	10,2
Иорданское	1,7 – 9,1	1,4 – 9,0	70,5 – 97,9	0,1 – 0,6	2,1 – 30,4
	4,8	4,3	89,6	0,5	10,4
Тельбин	1,9 – 7,7	1,8 – 6,8	88,3 – 94,7	0,1 – 0,9	2,0 – 18,5
	4,6	4,2	91,3	0,4	8,7
Выдубицкое	1,1 – 3,5	1,0 – 3,1	78,0 – 90,9	0,1 – 0,4	8,0 – 22,0
	2,5	2,2	88,0	0,3	12,0
Китаевский пруд	1,6 – 2,9	0,6 – 1,7	21,0 – 96,1	0,2 – 2,2	3,9 – 79,0
	2,1	1,8	85,7	0,3	14,3

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2 и 5: над чертой — предельные значения, под чертой — среднее; «х» — раздельное определение молибдена в составе растворенной и взвешенной фракций не проводилось.

ными других авторов [34, 38]. Конечно же, это не касается водных объектов, испытывающих существенное антропогенное загрязнение или же расположенных в регионах с повышенным содержанием молибдена (например, рек, дренирующих районы месторождений полезных ископаемых, в том числе полиметаллических руд и минералов). В таких водных объектах концентрация молибдена (см. табл. 2) достигает сотен, а иногда и тысяч микрограммов в 1 дм<sup>3</sup> [25, 59, 61, 72, 78, 81, 85].

Большая часть обнаруженного в природных поверхностных водах молибдена находилась в растворенном состоянии (см. табл. 1), которое характерно для миграции этого металла в водотоках и водоемах не только Украины, но и других регионов мира [20, 67].

Преобладающее нахождение молибдена в растворенной форме обусловлено его свойствами: существующий в водном растворе оксоанион (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) обладает слабым сродством к твердой поверхности. При связывании же молибдена в комплексы с ГВ, в частности с фульвокислотами (ФК), также не следует ожидать его перехода во взвешенное состояние, поскольку ФК, с одной стороны, способствуют стабилизации металлов в растворенном состоянии, а с другой — сами слабо сорбируются взвешенными веществами.

В большинстве случаев содержание Mo<sub>раств</sub> составляло в среднем 75,4—91,3% Mo<sub>общ</sub>. Исключением была Килийская дельта Дуная, где доля Mo<sub>раств</sub> в воде была намного ниже, чем в других исследованных объектах, и лишь немногим превышала половину значения Mo<sub>общ</sub> (см. табл. 1). Это объ-

## 2. Общее содержание молибдена и его растворенной формы в поверхностных водных объектах

Водные объекты	$C_{Mo}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Литературные источники
Реки		
Речные воды мира	0,48*	[58]
Реки мира (всего 41)	$\frac{0,11 - 8,63}{1,21}$	[29, 31, 35, 65, 79]
Реки бассейна Черного и Азовского морей	2,0—2,5*	[11]
Южный Буг (Украина)	4,0—7,0*	[15, 17]
Северский Донец (Украина)	6,0—8,0*	[15]
Горные реки Предкарпаття (Украина)	16,8	[16]
Реки предгорной зоны (Украина)	7,0	[16]
Дунай, Килийская дельта (Украина)	10,5—60,2	[5]
Днестр (Украина)	н. о.—3,0	[11, 15, 35]
Волга (РФ)	н. о.—2,4	[11, 15, 20]
Дон (РФ)	3,0—6,0*	[15]
Терек (РФ, Грузия)	н. о.—8,0*	[11, 15]
Урал (РФ)	н. о.—5,5	[11, 15]
Кура (Грузия, Азербайджан)	2,0—10,0*	[15]
Реки юга Вологодской области (РФ)	$\frac{1,0 - 910}{1,9 - 397}$	[24]
Амударья (республики Средней Азии)	2,5—3,2*	[12]
Сырдарья (республики Средней Азии)	8,4—10,6*	[12]
Реки Латвии	$\frac{n \cdot 10^{-2} - 10,0^*}{0,68}$	[2]
Реки Китая	5,0—14,4	[83]
в том числе Нвер в северо-восточной части	490—1708	[81]
Реки западной части Финляндии	0,25—0,37*	[66]
Реки Франции	0,05—2,15	[40]
Реки и водотоки Великобритании	0,05—230	[72]
	$\frac{0,08 - 2,44^a}{0,57}$	
Реки восточной части Великобритании, впадающие в Северное море	$\frac{0 - 70,28^b}{0,39 - 23,48^b}$	[62]

Продолжение табл. 2

Водные объекты	$C_{Mo}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Литературные источники
Миссисипи (США)	$\frac{1,11 - 1,92^*}{1,43}$	[31, 68, 69]
Основные притоки р. Миссисипи (США)	$\frac{1,26 - 6,78^*}{2,98}$	[68]
Шат Аль-Араб (Ирак)	20,0—95,0	[28]
Речные и озерные воды Канады	0,1—500	[61]
Природные воды США, в том числе речные	$\frac{3,0 - 1024}{859}$	[25]
Речные и озерные воды Японии	0,2—6,0*	[46, 48]
Реки восточной части Сьерра Невада (США)	$\frac{1,1 - 307^*}{18,2}$	[45]
Речные воды Центрального Тибета (КНР)	$\frac{< 0,6 - 10,4^*}{3,9}$	[44]
Реки Индии	$\frac{0,22 - 8,63}{2,36}$	[65]
Поверхностные воды бассейна р. Колорадо (США)	н. о.—3800	[78]
Реки Китая (Меконг, Янцзы и др.)	$\frac{4,5 - 20,1^*}{9,7}$	[43]
Поверхностные воды бассейна р. Восточной (КНР)	1,91—15,0	[82]
Реки, впадающие в озера рифтовой долины (Эфиопия)	$\frac{н. о.-37,7}{9,5}$	[85]
Поверхностные воды 15 крупнейших речных бассейнов США	$\frac{2,0 - 1500}{60,0}$	[59]
Поверхностные воды Донбасса вблизи угледобывающих предприятий (Украина)	301—505	[23]
Озера		
Байкал (РФ)	0,6—1,0	[1, 19]
Имандра (РФ)	1,23—3,58	[20]
Озерные воды из различных природных зон Восточно-Европейской равнины (РФ)	$\frac{< 0,02 - 9,53^b}{0,06 - 4,18^b}$	[4, 20]
Грейфен (Швейцария)	0,31—0,48	[56]
Бива (Япония)	0,33*	[42]

Продолжение табл. 2

Водные объекты	$C_{Mo}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Литературные источники
Озера Швеции	0,03—0,05	[71]
Павин и его притоки (Франция)	0,27—1,15	[75]
Великие озера (Канада)	0,15—2,8	[67]
Балатон и водохранилища на р. Зала (Венгрия)	н. о.—3,26*	[39]
Озера рифтовой долины (Эфиопия)	$\frac{н. о.-2590}{299}$	[85]
Водоохранилища		
Веселовское (РФ)	1,2—3,8*	[6]
Куйбышевское (РФ)	0,7—3,2*	[13, 20]
Старо-Бешевское (РФ)	2,9—30,9*	[7]
Отказненское (РФ)	н. о.—8,9	[14]
Водоохранилища бассейна р. Волги (РФ)	0,23—0,68	[20]
Киевское (Украина)	12,0	[10]
Эстуарии и заливы		
Эстуарии Индии	$\frac{0,096 - 10,77}{4,54}$	[65]
Бенгальский залив (Бангладеш)	10,0—12,0	[26]
Эстуарий США	0,24—11,51	[80]

Примечание. н. о. — не обнаружено; \* концентрация растворенной формы молибдена; <sup>a</sup> наиболее часто встречающиеся значения; <sup>b</sup> предельные значения по всем объектам; <sup>в</sup> пределы средних значений по каждому из объектов.

ясняется более высоким содержанием взвешенных веществ в воде Килийской дельты (в среднем 93—242 мг/дм<sup>3</sup>) по сравнению с другими водными объектами Украины [5]. Следовательно, даже в речных водах со сравнительно высокими показателями мутности молибден переносится водным потоком в виде растворенных соединений. При этом относительное содержание  $Mo_{взв}$  существенно ниже, чем содержание взвешенной формы многих других металлов, что было показано на примере рек Черноморского бассейна [3], Миссисипи и ряда других рек США, впадающих в Мексиканский залив [76].

Преобладающее нахождение молибдена в растворенном виде отмечено большинством исследователей (см. табл. 2) и подтверждено нашими результатами. В многочисленных научных публикациях о нахождении металла в составе взвешенной формы даже не упоминается, а в некоторых из них показано, что доля этой формы составляет не более 22,0—32,0%  $Mo_{общ}$  [20, 67].



*Сезонные изменения содержания и соотношения взвешенной и растворенной форм молибдена.* В воде Киевского и Каневского водохранилищ концентрация молибдена возрастает чаще всего весной, особенно это проявилось в 2006—2008 и 2012 гг. (табл. 3). Во время прохождения весеннего половодья она увеличивалась до 7,1—19,1 мкг/дм<sup>3</sup>. В этот период из почв и торфяников вымывается значительное количество органических веществ, металлов и биогенных элементов, которые со стоком рек Припяти, Днестра и Десны поступают в водохранилища. Иногда максимальное содержание молибдена отмечается летом (см. табл. 3), например, в июле 2012 г. в воде Киевского и Каневского водохранилищ и р. Припяти оно было наибольшим — соответственно 13,0, 19,1 и 13,1 мкг/дм<sup>3</sup>.

В воде Каневского водохранилища в весенне-летний период 2012 г., кроме увеличения концентрации  $Mo_{\text{раств}}$ , была отмечена повышенная цветность воды как косвенный показатель содержания в ней ГВ. Максимальная концентрация молибдена совпала с максимальной цветностью воды (рис. 1), коэффициент корреляции составил 0,8. Этот факт подтверждает, что молибден и ГВ поступают весной с водосбора одновременно в виде комплексных соединений.

Молибден, находящийся в составе взвешенных веществ поверхностных вод, следует рассматривать как адсорбированный на взвешенных частицах, а также входящий в состав планктонных водорослей, накапливающих его в процессе развития. Наименьшее количество металла в составе взвешенной фракции приходится на зимний и ранневесенний периоды, что обусловлено низким содержанием взвеси в воде (см. табл. 3).

Весной доля молибдена во взвеси начинает возрастать вследствие интенсификации биологических процессов, в частности развития фитопланктона. Относительное содержание металла во взвеси наибольшее летом и составляет в воде исследованных нами водохранилищ 11,5—24,3%, а в воде рек Припяти и Десны — 16,6—21,1%  $Mo_{\text{общ}}$ . Поскольку в последние годы вегетационный период продолжается еще и ранней осенью, то доля  $Mo_{\text{взв}}$  остается иногда достаточно высокой — 24,2—26,3%  $Mo_{\text{общ}}$  и в этот сезон. К концу осени, по мере затухания биологических процессов, она снижается. Тенденция к снижению прослеживается также вниз по течению, что обусловлено седиментацией взвешенных веществ, в том числе детрита. Если в воде нижнего участка Киевского водохранилища осенью содержание  $Mo_{\text{взв}}$  составляло около 13,1%, то в верхнем и нижнем участках Каневского оно снизилось соответственно до 8,0 и 6,5%  $Mo_{\text{общ}}$  (рис. 2).

*Растворенные формы молибдена.* В нейтральной и слабощелочной среде, свойственной природным поверхностным водам, и при достаточном насыщении воды кислородом молибден существует в виде молибдат-аниона ( $MoO_4^{2-}$ ) [32, 73]. В слабокислой среде (при pH 3,0—5,0), в большей степени не характерной для поверхностных вод, он может находиться в виде  $Mo(OH)_6^0$ ,  $HMoO_4^-$  и  $H_2MoO_4$  [73]. Полимеризация возможна при содержании молибдена  $> 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> и в кислой среде. В поверхностных незагрязненных водах его концентрация настолько низкая, что процесс полимеризации практически невозможен. В восстановительных условиях, существ-

### 3. Содержание молибдена и сезонные изменения соотношения его растворенной и взвешенной форм в некоторых водных объектах

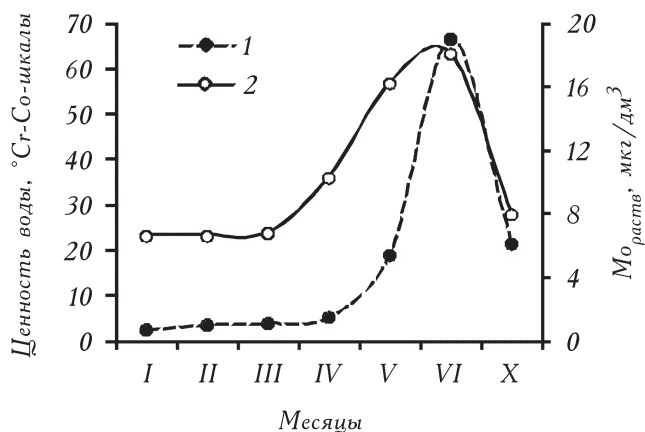
Водные объекты	Годы	Сезоны	Mo <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Mo <sub>раств</sub> % Mo <sub>общ</sub>	Mo <sub>взв</sub> % Mo <sub>общ</sub>
Киевское водохранилище, нижний участок	2008	Весна	18,3 ± 1,9	95,9	4,1
		Лето	7,2 ± 1,1	86,6	13,4
		Осень	4,5 ± 0,4	87,8	12,2
	2010	Весна	4,2 ± 0,4	82,6	17,4
		Осень	2,1 ± 0,2	75,8	24,2
	2012	Лето	13,0 ± 0,9	91,4	8,6
Каневское водохранилище, верхний участок	2006	Весна	7,1 ± 0,9	94,2	5,8
		Лето	1,4 ± 0,2	90,3	9,7
		Осень	2,5 ± 0,1	92,0	8,0
		Зима	2,2 ± 0,6	95,9	4,1
	2007	Весна	11,9 ± 0,9	97,3	2,7
		Лето	5,6 ± 0,8	88,5	11,5
		Осень	2,7 ± 0,5	92,6	7,4
		Зима	2,7 ± 0,6	98,1	1,9
	2008	Весна	18,6 ± 1,2	96,7	3,3
		Лето	3,2 ± 0,7	87,5	12,5
		Осень	4,3 ± 0,4	90,7	9,3
		Зима	1,4 ± 0,1	93,8	6,3
	2010	Весна	2,6 ± 0,1	95,2	4,8
		Лето	3,4 ± 0,3	76,3	23,7
		Осень	3,2 ± 0,5	89,9	10,1
		Зима	1,4 ± 0,1	93,8	6,3
2011	Весна	1,5 ± 0,3	95,2	4,8	
	Лето	2,0 ± 0,4	75,7	24,3	
	Осень	3,2 ± 0,6	92,0	8,0	
	Зима	1,3 ± 0,3	92,8	7,2	
2012	Весна	4,5 ± 0,2	85,9	14,1	
	Лето	19,1 ± 0,7	78,8	21,2	
	Осень	5,1 ± 0,5	84,9	15,1	
	Зима	2,0 ± 0,4	92,3	7,7	
р. Припять	2010	Лето	3,4 ± 0,2	81,8	18,2
		Осень	2,9 ± 0,3	73,7	26,3
	2012	Лето	13,1 ± 0,7	83,4	16,6

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Годы	Сезоны	Mo <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Mo <sub>раств</sub> , % Mo <sub>общ</sub>	Mo <sub>взв</sub> , % Mo <sub>общ</sub>
р. Десна	2011	Весна	5,4 ± 0,5	83,3	16,7
		Лето	3,8 ± 0,2	78,9	21,1
		Осень	4,3 ± 0,6	78,4	21,6
		Зима	5,1 ± 0,3	95,9	4,1

вующих на глубоководных участках водоемов, при продолжительном дефиците растворенного кислорода и снижении pH преобладающей формой растворенного молибдена является Mo(V), в частности его соединения MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>, MoO<sup>3+</sup> и Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Предполагается, что доминирующей формой Mo(V) в природной среде является Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup> (MoO<sub>2</sub><sup>+</sup> способен к димеризации с образованием Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>). В восстановительных условиях среды MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> может быть восстановлен также до дисульфида молибдена или молибденита (MoS<sub>2</sub>), то есть до Mo(IV). Относительное содержание Mo(V) не превышает 15% Mo<sub>раств</sub> [80].

Показано также, что Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup> легко образует комплексные соединения со многими органическими лигандами (ЭДТА, оксалаты, тартраты и др.) [26, 80]. Это позволяет считать, что в природных поверхностных водах растворенный молибден может находиться также в составе комплексных соединений с РОВ. В то же время, хорошо известно, что высокое сродство Mo(VI) к кислороду и нахождение его в составе оксоаниона MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> обуславливает значительную инертность этого металла при образовании комплексов с другими лигандами. Однако в ряде работ отмечено комплексообразование молибдена с природными органическими лигандами, что подтверждается результатами натуральных и экспериментальных исследований [27, 33, 47, 50, 63, 70, 74]. Считается, что оно происходит с участием Mo(V) после восстановления MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [33, 50]. Ранее с помощью метода электронного парамагнитного резонанса было обнаружено взаимодействие Mo(VI) и Mo(V) с ГК [50]. Было установлено [74], что Mo(VI) проявляет способность к адсорбции на взвеси ГК, но высвобождается из состава последней в виде растворенных гуматных комплексов Mo(V). Сообщалось о связывании молибдена ГВ донных отложений [63, 70]. В поровых растворах донных отложений он в значительной степени ассоциирован с ОБ, которое играет заметную роль в повышении мобильности металла, поскольку происходит восстановление Mo(VI) до Mo(V) и связывание последнего в комплексы [57]. Молибден реагирует напрямую с органическими соединениями, содержащими в своем составе карбонильные и фенольные группы [36], к которым, как известно, относятся ГВ [55]. Стабильная ассоциация между молибденом и водным гумусом установлена путем хроматографических исследований с использованием ионообменных смол XAD и целлюлозного анионита ДЭАЭ [27]. В то же время, на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой могут сорбироваться также и отрицательно заряженные молибдат-анионы, что создает существенные трудности при разделении молибдена, связанного с органическими веществами и находящегося

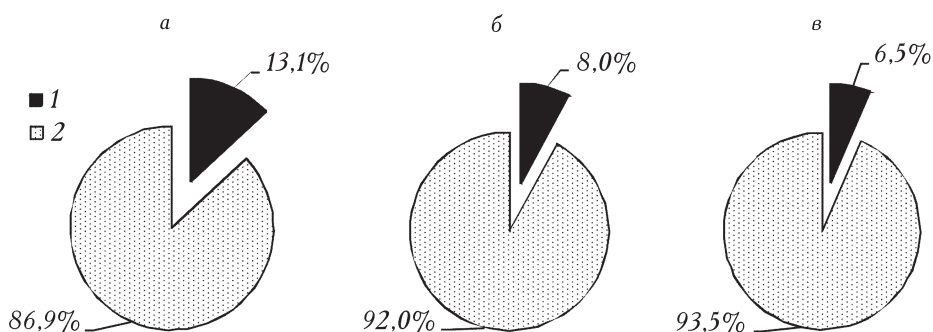


1. Взаимосвязь между содержанием растворенного молибдена (1) и цветностью воды (2) в Каневском водохранилище в 2012 г. Данные о цветности воды предоставлены В. А. Жежерей.

ся в составе  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Поэтому для доказательства ассоциации молибдена с органическими макромолекулами или коллоидами наряду с упомянутыми хроматографическими методами применялись также методы диализа и ультрафильтрации, где влияние pH и природы сорбента исключается. Результаты, полученные с помощью последних двух методов, подтвердили нахождение металла в составе органических ас-

социатов. Имеются также сведения, что в условиях гумидного климата миграция молибдена происходит преимущественно в виде соединений с ОВ, среди которых, как известно, преобладают ГВ [24]. Показано наличие больших молекулярных комплексов, содержащих в своем составе микроэлементы, включая молибден, в морской и озерной воде [49]. Отмечается, что некоторые из них могут принадлежать к группе металлоферментов, растворенных в воде.

В процессе проведения наших исследований определение  $\text{Mo}_{\text{раств}}$  в фильтрах природной воды осуществлялось нами до и после их обработки, которая заключалась в фотохимической деструкции РОВ под действием УФ-света. В первом случае может быть найдена лишь определенная часть металла в виде  $\text{MoO}_4^{2-}$ -аниона или же весь  $\text{Mo}_{\text{раств}}$ , если он не связан с РОВ. Фотохимическое разрушение РОВ позволяет определять суммарное содер-



2. Соотношение взвешенной (1) и растворенной (2) форм молибдена в воде нижнего участка Киевского водохранилища (а) и верхнего (б) и нижнего (в) участков Каневского водохранилища осенью 2007 г.

#### 4. Концентрация $\text{Mo}_{\text{раств}}$ в фильтрах природной воды до и после их предварительного облучения УФ-светом

Водные объекты	Дата отбора проб	Содержание $\text{Mo(VI)}$		
		до УФ-облучения*		после УФ-облучения, мкг/дм <sup>3</sup>
		мкг/дм <sup>3</sup>	% $\text{Mo}_{\text{раств}}$	
Каневское водохранилище, вблизи г. Украинки	07.11.2011	н. о.	н. о.	8,3
	26.03.2012	н. о.	н. о.	1,5
	03.07.2012	н. о.	н. о.	29,3
р. Стugna, район золоотвала ТЭС	22.12.2011	25,3	51,0	49,6
	26.03.2012	12,5	71,8	17,4
	07.05.2012	15,3	53,5	28,6
р. Стugna, ~ 1 км выше устья	26.03.2012	12,2	73,0	16,7
	07.05.2012	9,1	37,1	24,5
	03.07.2012	8,5	26,9	31,6

\* В отсутствие УФ-облучения определяемый молибден находился в виде  $\text{MoO}_4^{2-}$ -анионов.

жание всех форм  $\text{Mo}_{\text{раств}}$ , находящихся в воде, без их дифференциации. По разности между концентрацией  $\text{Mo}_{\text{раств}}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  устанавливали содержание молибдена, связанного с РОВ ( $\text{Mo}_{\text{связ}}$ ). Полученные результаты показали, что концентрация молибдат-аниона в исследованных водных объектах, за исключением р. Стугны, практически всегда была ниже предела обнаружения каталитическим методом, использованным в настоящей работе. В то же время, весь  $\text{Mo}_{\text{раств}}$  обнаруживался после фотохимической деструкции РОВ (табл. 4).

В воде р. Стугны, испытывающей загрязнение молибденом за счет золоотвалов Трипольской ТЭС, содержание  $\text{MoO}_4^{2-}$ -аниона было достаточно высоким, однако ближе к устью оно существенно снижалось. Выше золоотвала молибдат-анион как одна из форм нахождения  $\text{Mo}_{\text{раств}}$  обнаружен не был (табл. 5). В Каневском водохранилище, на расстоянии 1,0—1,5 км ниже впадения р. Стугны концентрация молибдат-аниона была меньше предела обнаружения каталитическим методом. С одной стороны, это свидетельствует об эффекте разбавления, а с другой — о возможности связывания металла в комплексы с ГВ, содержание которых в воде водохранилища всегда заметно выше, чем в воде р. Стугны.

Предельно низкое содержание  $\text{MoO}_4^{2-}$  в воде большинства исследованных нами объектов свидетельствует в пользу того, что растворенный молибден находится в составе комплексных соединений (ассоциатов) с РОВ. Также было показано [26], что подавляющая часть  $\text{Mo}_{\text{раств}}$  (почти 80,0%) в воде р. Нил (Египет) была обнаружена лишь после обработки фильтра азотной кислотой, то есть в условиях кислотной деструкции ОВ (до обработки — 8,15, а после — 40,5 мкг  $\text{Mo}/\text{дм}^3$ ).

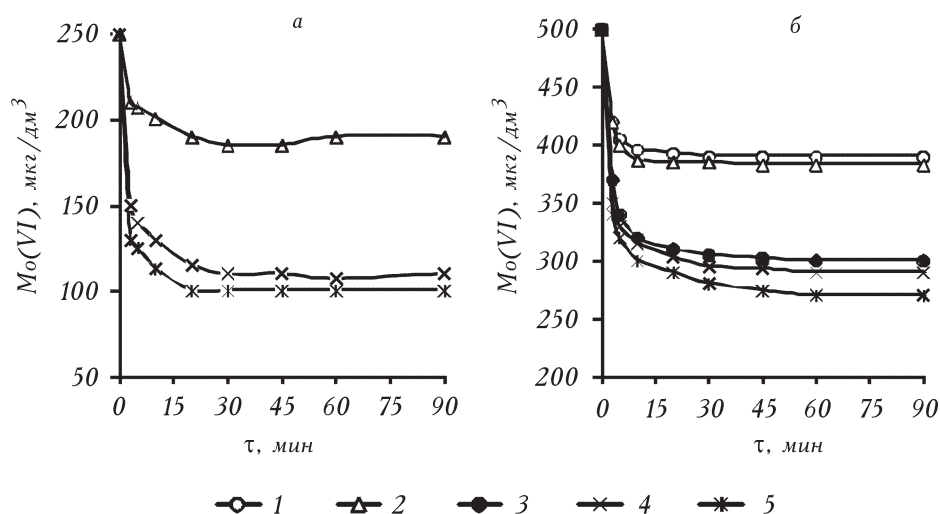
## 5. Содержание растворенных форм молибдена в воде р. Стугны вблизи золоотвала Трипольской ТЭС

Пункты отбора проб воды	Мо <sub>раств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>		МоО <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Мо <sub>связ</sub>	
	Мо <sub>раств</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	МоО <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	МоО <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	% Мо <sub>раств</sub>	МоО <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	% Мо <sub>раств</sub>
Вода в золоотвале	334,0 – 924,0 680,0	160,0 – 745,0 535,7	47,9 – 89,2 78,7	82,0 – 174,0 145,0	10,8 – 52,1 21,3	
р. Стугна выше золоотвала	5,4 – 10,9 7,8	н. о.	н. о.	5,4 – 10,9 7,8	100	
в районе золоотвала	17,4 – 40,5 29,0	12,5 – 26,8 18,2	51,0 – 71,8 62,7	5,0 – 24,3 10,8	28,2 – 49,0 37,3	
~ 1 км выше устья	16,7 – 37,6 27,5	7,2 – 12,2 9,3	26,5 – 73,0 33,8	4,5 – 23,1 18,3	27,0 – 73,5 66,2	
Каневское водохранилище, ~ 1,0–1,5 км ниже впадения р. Стугны	1,5 – 29,3 10,2	н. о.	н. о.	1,5 – 29,3 10,2	100	

Примечание. Концентрация Мо<sub>раств</sub>, МоО<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Мо<sub>связ</sub> выражена в мкг Мо(VI)/дм<sup>3</sup>, н. о. — не обнаружено.

В воде золоотвала с предельно высоким содержанием Мо<sub>раств</sub> большая его часть была представлена молибдат-анионом — в среднем почти 80,0% (см. табл. 5). По всей видимости, в этой форме молибден поступает в р. Стугну, что и предопределяет доминирование МоО<sub>4</sub><sup>2-</sup> в ее воде, по крайней мере в районе золоотвала.

Для доказательства взаимодействия между молибденом и ГВ с образованием комплексных соединений, нами были проведены экспериментальные исследования потенциальной трансформации МоО<sub>4</sub><sup>2-</sup>-аниона в растворе ГК. Оказалось, что количество молибдена, трансформированного в каталитически неактивную форму в растворах ГК, возрастает по мере снижения pH (рис. 3). Как известно, ГВ обладают определенными восстановительными свойствами [55], которые, по всей видимости, усиливаются в кислой среде. При этом концентрация молибдат-аниона существенно уменьшается [18]. В нейтральной и слабощелочной среде, характерной для природных поверхностных вод, указанное снижение также имеет место, но в меньшей степени. Согласно результатам гель-хроматографических исследований основную роль в

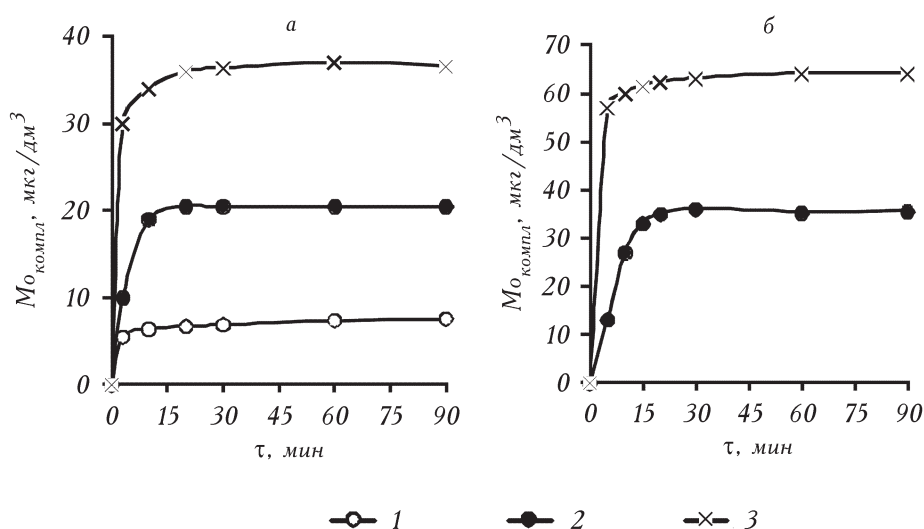


3. Кинетика трансформации молибдена (VI) в растворе гуминовых кислот  $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$  с различными значениями pH:  $C_{\text{Mo(VI)}}$  —  $250,0$  (а) и  $500,0$  (б)  $\text{мкг}/\text{дм}^3$ ; 1, 2, 3, 4, 5 — pH соответственно 8,5, 7,4, 4,0, 3,5 и 2,0 [18].

трансформации Mo(VI) играют ГК с относительно невысокой молекулярной массой ( $\leq 2,0$  кДа). В составе фракции ГК с этой молекулярной массой было обнаружено около 80%  $\text{Mo}_{\text{связ}}$ . Следовательно, можно утверждать, что в присутствии ГК происходит не только восстановление Mo(VI) до Mo(V), но и его связывание в комплексы.

Необходимо отметить, что и в природной фильтрованной воде при добавлении к ней Mo(VI) в виде молибдат-аниона происходит его трансформация в каталитически неактивную форму [18]. Ранее в воде верхнего участка Каневского водохранилища было обнаружено около 60—80%  $\text{Mo}_{\text{раств}}$  в виде органических комплексных соединений с широким интервалом значений молекулярной массы, однако большую часть составляли комплексы с молекулярной массой  $60,0$ — $70,0$  и  $\leq 1,0$  кДа [10]. При дополнительном внесении Mo(VI) в природную воду обнаруживались также соединения с молекулярной массой  $25,0$ — $40,0$  и  $0,5$ — $5,0$  кДа. Однако потенциальная комплексообразующая способность (КС) РОВ природной воды, установленная по концентрации связанного молибдена, была сравнительно невысокой —  $1,22 \cdot 10^{-7}$  моль/ $\text{дм}^3$ . Условная средняя константа устойчивости комплексов молибдена с РОВ оказалась равной  $(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^6$  [10]. При этом указанные комплексы имели анионный характер, что свидетельствует об участии в связывании ГВ.

Результаты исследования кинетики связывания молибдена в комплексы с РОВ природной воды показали, что концентрация  $\text{Mo}_{\text{компл}}$  (или  $\text{Mo}_{\text{связ}}$ ) увеличивается с возрастанием его содержания в воде. Равновесие в системе достигается в течение 15—30 мин (рис. 4). Хроматографическими исследованиями была подтверждена определяющая роль кислотной группы РОВ в его связывании. При этом преобладающая часть  $\text{Mo}_{\text{компл}}$  находилась в составе комплексов, характеризующихся сравнительно невысокой молекулярной



4. Кинетика связывания молибдена (VI) в комплексы с РОВ в воде Каневского водохранилища летом (а) и осенью (б) 2006 г.: 1, 2, 3 — исходная концентрация  $Mo(VI)$  соответственно 10,0, 50,0 и 100,0  $\text{мкг/дм}^3$ ; pH воды 8,6 (а) и 8,3 (б) [18].

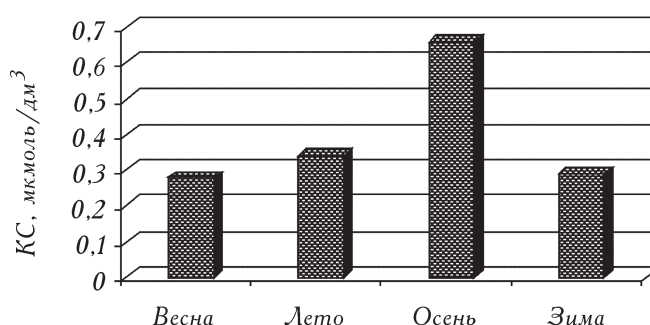
массой ( $\leq 2,0$  кДа) [8]. Более углубленные исследования КС РОВ верхнего участка Каневского водохранилища позволили установить, что она меняется по сезонам от  $2,8$  до  $6,6 \cdot 10^{-7}$   $\text{моль/дм}^3$ , составляя в среднем  $3,9 \cdot 10^{-7}$   $\text{моль/дм}^3$ , максимальное значение отмечено осенью (рис. 5).

*Распределение молибдена среди групп РОВ.* Поскольку большая часть  $Mo_{\text{раств}}$  в воде исследованных объектов была связана с РОВ, представляло интерес установить, каким образом он распределяется среди их наиболее распространенных групп. Оказалось, что основная масса молибдена находилась в кислотной группе, основу которой составляют ГВ (рис. 6), поэтому можно утверждать, что именно они оказывают существенное влияние на распределение  $Mo_{\text{раств}}$ . По всей видимости, образование комплексных соединений происходит непосредственно в болотных водах и торфяниках Полесья, которые затем вымываются в период весеннего половодья или в другие сезоны года, в частности во время обильных осадков, и мигрируют со стоком рек в водохранилища. В озерных системах г. Киева, где концентрация ГВ существенно ниже, содержание молибдена в составе кислотной группы РОВ примерно в два раза меньше. В воде р. Стугны его доля в составе комплексов с ГВ была выше, чем с другими группами органических соединений, но в общем содержании  $Mo_{\text{раств}}$  она заметно ниже из-за сравнительного высокого содержания  $MoO_4^{2-}$ -анионов.

Природу соединений молибдена в основной и нейтральной группах РОВ трудно объяснить, поскольку неизвестен химизм возможного взаимодействия  $Mo(VI)$  с белковыми соединениями и углеводами, составляющими основу этих групп, и, тем более, тип связывания, возникающий в процессе этого взаимодействия. Необходимы дополнительные экспериментальные исследования, направленные на изучение роли этих ОВ в возможной трансфор-



мации  $\text{MoO}_4^{2-}$ -аниона при их совместном присутствии. Возможно, углеводы также способны восстанавливать  $\text{Mo(VI)}$  до  $\text{Mo(V)}$ . Тем не менее, результаты натуральных исследований показывают, что в озерных системах г. Киева, где интенсивно развивается фитопланктон как основной источник углеводов, содержание молибдена в составе нейтральной группы РОВ достигает 41,4—58,3%  $\text{Mo}_{\text{раств}}$ . Вполне возможно, что образование соединений молибдена с ОВ нейтральной группы происходит в самих водорослевых организмах, а в водную среду они поступают в результате прижизненных и посмертных выделений.



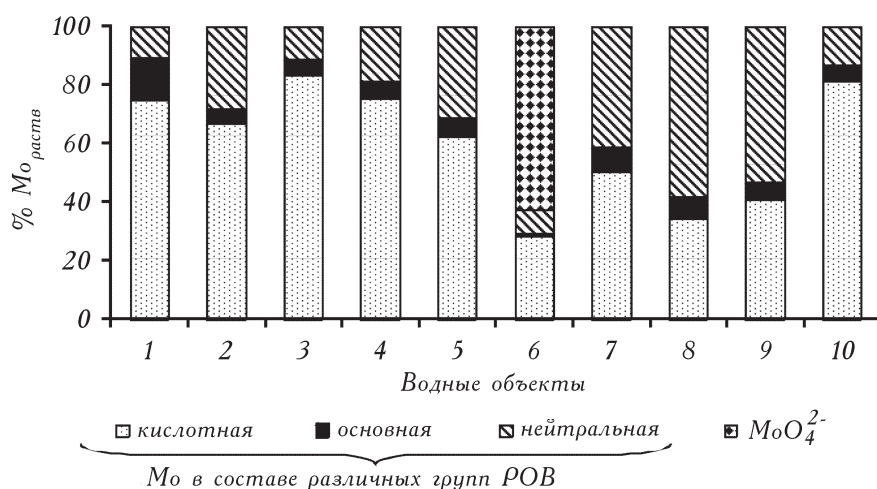
5. Сезонные изменения комплексобразующей способности (КС) РОВ верхнего участка Каневского водохранилища (КС определена по концентрации  $\text{Mo}_{\text{компл}}$ ).

Сезонная изменчивость компонентного состава РОВ оказывает определенное влияние на соотношение комплексных соединений молибдена, что выражается, прежде всего, в изменении содержания его комплексов анионной и нейтральной природы. Например, весной, когда в воде Каневского водохранилища существенно увеличивается концентрация ГВ, содержание анионных комплексов молибдена с ними максимально (рис. 7). От весны к осени их доля снижается, однако увеличивается содержание так называемых нейтральных комплексов с углеводами (см. рис. 7, а).

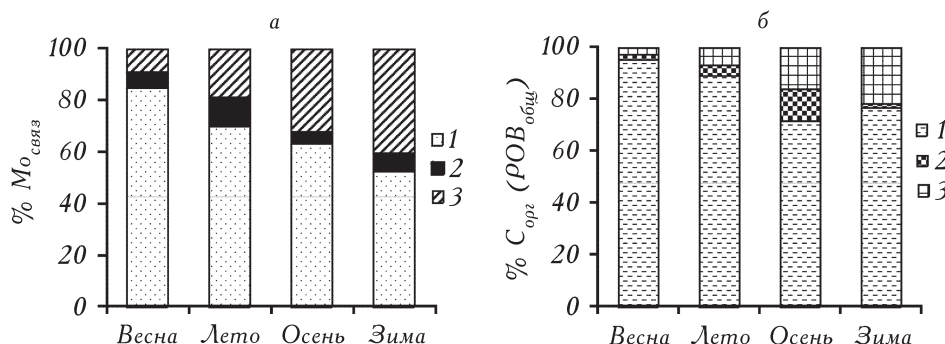
Указанное перераспределение молибдена среди различных групп РОВ обусловлено сезонными изменениями в компонентном составе последних. В этом можно убедиться, приняв во внимание соответствующие данные по соотношению различных групп РОВ в воде нижнего участка Киевского водохранилища в отдельные сезоны года (см. рис. 7, б). Верхний участок Каневского водохранилища находится под непосредственным влиянием расположенного выше Киевского, поэтому данные о соотношении отдельных групп РОВ в воде его нижнего участка могут быть полезными для объяснения распределения молибдена, как и многих других металлов, среди них.

Во второй половине лета и осенью, в период развития и массового отмирания водорослей, в водных объектах повышается содержание углеводов [77], что, в свою очередь, отражается на соотношении анионных и нейтральных комплексов молибдена с соответствующими органическими лигандами.

Доля катионных комплексов молибдена с белковоподобными веществами характеризуется стабильно невысокими показателями как в водохранилищах, так и в реках, что обусловлено низким содержанием этих органиче-



6. Содержание растворенного молибдена в составе различных групп РОВ и молибдат-ионов ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) в воде исследованных объектов (по усредненным данным): 1, 2 — Киевское и Каневское водохранилища Днепровского каскада; 3—6 — реки Припять, Десна, Дунай (Килийская дельта), Стугна; 7—9 — озера Вербное, Иорданское, Тельбин; 10 — Китаевский пруд.



7. Относительное содержание молибдена ( $\% \text{Mo}_{\text{связ}}$ ) в составе кислотной (1), основной (2) и нейтральной (3) групп РОВ (усредненные данные) в воде верхнего участка Каневского водохранилища в 2006—2012 гг. (а) и соотношение кислотной (1), основной (2) и нейтральной (3) групп РОВ в воде нижнего участка Киевского водохранилища в 1995—1996 гг. (б) [53, 54, 77].

ских веществ в воде и довольно быстрой их деструкцией, особенно в летнее время.

### Заключение

Общее содержание молибдена в исследованных нами водных объектах находилось в широком интервале — от 0,7 до 91,8 мкг/дм<sup>3</sup>. В незагрязненных водоемах и водотоках концентрация Mo(VI) составляла 0,7—19,1 мкг/дм<sup>3</sup> и была близкой к таковой в водных объектах других регионов мира. В то же время в воде р. Стугны, испытывающей загрязнение молибденом в районе золоотвала Трипольской ТЭС, его концентрация достигала 17,9—91,8 мкг/дм<sup>3</sup>.

Преобладающая часть молибдена находилась в растворенном состоянии, что характерно для миграции металла в природных поверхностных водах. Это обусловлено, с одной стороны, его нахождением в составе оксоаниона ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), слабо сорбирующегося взвешенными веществами, а с другой — в составе комплексных соединений (ассоциатов) с растворенными органическими веществами. В то же время, в реках с высокими показателями мутности, например в Килийской дельте Дуная, в составе взвешенных веществ может быть около половины молибдена, находящегося в воде.

Характерно, что в большинстве поверхностных водных объектов концентрация молибдат-анионов настолько низкая, что ее определение даже высокочувствительным каталитическим методом (предел обнаружения  $0,7 \text{ мкг/дм}^3$ ) невозможно. В то же время, на участке р. Стугны, загрязненном молибденом, доля  $\text{MoO}_4^{2-}$ -аниона составляет  $26,5\text{—}73,0\%$   $\text{Mo}_{\text{раств}}$ . Такое соотношение растворенных форм металла объясняется различным содержанием в воде исследованных водных объектов гумусовых веществ, связывающих  $\text{Mo(VI)}$  в комплексы. Немаловажное значение имеет также концентрация  $\text{MoO}_4^{2-}$ -аниона в воде: при высокой — большая часть  $\text{Mo(VI)}$  не способна связаться с гумусовыми веществами, особенно при их сравнительно низком содержании.

Трансформация  $\text{MoO}_4^{2-}$ -аниона в растворах гуминовых кислот происходит достаточно активно, особенно в слабокислой среде, что объясняется усилением их восстановительных свойств в этих условиях. В связывании  $\text{Mo(VI)}$  преимущественно участвуют гуминовые кислоты с относительно невысокой молекулярной массой ( $\leq 2,0 \text{ кДа}$ ). При этом потенциальная комплексообразующая способность растворенных органических веществ изменяется сезонно от  $2,8$  до  $6,6 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, составляя в среднем  $3,9 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>. Максимальная комплексообразующая способность ( $6,6 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>) достигается осенью.

Большая часть растворенного молибдена находится в составе кислотной фракции растворенных органических веществ, где преобладают гумусовые вещества.

\*\*

*Обговорено результати багаторічних досліджень вмісту молибдену у різномісних водних об'єктах України (річки, водосховища, малі озера) у зв'язку з аналогічними даними для поверхневих вод інших регіонів світу. Загальний вміст металу у воді досліджуваних водойм і водотоків становить  $0,7\text{—}19,1 \text{ мкг/дм}^3$ , за винятком забрудненої ділянки р. Стугни, де його концентрація досягає  $91,8 \text{ мкг/дм}^3$ . Домінуюча форма знаходження молибдену у воді — розчинна, і її частка дорівнює  $73,5\text{—}91,3\%$   $\text{Mo}_{\text{заг}}$ . У більшості водних об'єктів концентрація молибдат-аніону ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) як однієї з форм міграції молибдену знаходиться нижче межі виявлення каталітичним методом. Лише у воді р. Стугни на ділянці, що зазнає забруднення молибденом, вміст  $\text{MoO}_4^{2-}$  досягав  $26,5\text{—}73,0\%$   $\text{Mo}_{\text{розч}}$ . Основну частину  $\text{Mo}_{\text{розч}}$  виявлено у складі різних груп органічних сполук. У складі кислотної групи, де превалюють гумусові речовини, його вміст виявився найбільшим ( $62,4\text{—}83,3\%$   $\text{Mo}_{\text{зв'яз}}$ ). В озерних системах м. Кисва значна частина  $\text{Mo}_{\text{розч}}$  знаходилась у нейтральній групі органічних сполук*

(41,4—58,3%  $Mo_{36'яз}$ ). Розглянуто також результати досліджень кінетики зв'язування молібдену гумусовими речовинами та органічними сполуками природної води.

\*\*

*The results of long-term studies of molybdenum in different type water bodies of Ukraine (rivers, reservoirs, small lakes) in conjunction with similar data for surface water of other regions of the world are discussed. Total metal content in the studied water bodies is within a wide range — 0,7—19,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , except contaminated section of the Stugna River, where it maximal concentration reaches to 91,8  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . The dominant form of molybdenum is dissolved form, which amounts on average to 73,5—91,3%  $Mo_{total}$ . In most water bodies concentration of molybdate anion ( $MoO_4^{2-}$ ) is below the detection limit of the catalytic method. Only in the Stugna River on the section subjected to pollution by molybdenum, content of  $MoO_4^{2-}$  amounts 26,5—73,0%  $Mo_{dissolv}$ . The main portion of  $Mo_{dissolv}$  is detected in various groups of organic compounds. However, in the acid group, where prevail humic substances (HS), its content is maximal — 62,4—83,3% of  $Mo_{bound}$ . In the lake systems Kiev city the significant part of  $Mo_{dissolv}$  was found in the neutral group of organic compounds (41,4—58,3% of  $Mo_{bound}$ ). The results of studies of the binding kinetics of molybdenum by HS and organic compounds of natural water are also considered.*

\*\*

1. Белова Н.И., Ветров В.А., Пословин А.Л. Определение фоновых концентраций железа, кобальта, ртути, хрома и других микроэлементов в Южном Байкале с применением нейтронно-активационного анализа // Круговорот вещества и энергии в водоемах: Гидрохимия и качество вод. — Лиственичное-на-Байкале, 1977. — С. 88—90.
2. Вилгур К.С., Муравский В.И. О содержании микроэлементов в водах рек Латвийской ССР // Гидрохим. материалы. — 1978. — Т. 71. — С. 21—25.
3. Волков И.И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. — М.: Наука, 1975. — С. 85—113.
4. Гашкина Н.А. Пространственно-временная изменчивость химического состава вод малых озер в современных условиях изменения окружающей среды: Автореф. ... дис. докт. геогр. наук. — М., 2014. — 46 с.
5. Гидроэкология украинского участка Дуная и сопредельных водоемов / Т. А. Харченко, В. М. Тимченко, А. А. Ковальчук и др. — Киев: Наук. думка, 1993. — 328 с.
6. Дацко В.Г., Краснов В.Н. О содержании микроэлементов (тяжелых металлов) в водах и илах Веселовского водохранилища // Гидрохим. материалы. — 1964. — Т. 38. — С. 38—45.
7. Дацко В.Г., Краснов В.Н. О содержании некоторых микроэлементов (тяжелых металлов) в водах и илах Старо-Бешевского водохранилища // Там же. — 1965. — Т. 40. — С. 99—108.
8. Ігнатенко І.І., Линник П.М. Роль комплексоутворення в міграції молібдену у поверхневих водах // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К.: Обрії, 2007. — Т. 12. — С. 155—163.

9. *Ігнатенко І.І., Холодько О.П., Линник П.М.* Особливості міграції молібдену у водних об'єктах, що зазнають впливу золівідвалів Трипільської теплоелектростанції // *Наук. пр. УкрНДГМІ.* — 2012. — Вип. 262. — С. 81—88.
10. *Калабина Л.В., Линник П.Н., Набиванець Б.И.* Состояние растворенных форм молибдена (VI) в воде р. Днепра // *Гидробиол. журн.* — 1989. — Т. 25, № 1. — С. 83—88.
11. *Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х.* Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек Европейской территории СССР // *Гидрохим. материалы.* — 1966. — Т. 42. — С. 94—111.
12. *Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х.* Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек Азиатской территории СССР // *Там же.* — 1966. — Т. 42. — С. 112—123.
13. *Коновалов Г.С., Иванова А.А., Шульмина С.В. и др.* Некоторые рассеянные элементы в бассейнах рек Волги и Камы // *Там же.* — 1965. — Т. 50. — С. 109—113.
14. *Коновалов Г.С., Колесникова Т.Х.* Микроэлементы в Отказненском водохранилище по данным наблюдений в 1966—1967 гг. // *Там же.* — 1969. — Т. 49. — С. 106—110.
15. *Коновалов Г.С., Коренева В.И.* Содержание натрия, калия и микроэлементов в воде рек бассейнов Азовского, Черного и Каспийского морей // *Вод. ресурсы.* — 1980. — № 2. — С. 188—191.
16. *Лабий Ю.М., Гойнацкий М.Н.* Молибден в природных водах Предкарпатья и его влияние на организмы // *Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. по химии и биологии «Методы в охране окружающей среды от загрязнения тяжелыми металлами», Усть-Каменогорск, 18—21 сент. 1990 г.* — М., 1990. — С. 47.
17. *Линник П.М., Ігнатенко І.І.* Співіснуючі форми молібдену в природних водах // *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб.* — 2006. — Т. 8. — С. 92—102.
18. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Ігнатенко І.І.* Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // *Методы и объекты хим. анализа.* — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.
19. *Матвеев А.А., Аниканов А.М.* Микроэлементы озера Байкал // *Круговорот вещества и энергии в водоемах: Гидрохимия и качество вод.* — Лиственичное-на-Байкале, 1977. — С. 91.
20. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
21. *Основы аналитической химии: Практ. руководство / Под ред. Ю. А. Золотова.* — М.: Высш. шк., 2001. — 463 с.
22. *Перепелиця О.П.* Екохімія та ендоекологія елементів: Довідник з екологічного захисту. — К.: Екохім, 2004. — 736 с.
23. *Тобиаш В.Э.* Тектонические исследования на территории поля шахты имени М. Горького с целью прогноза экологической безопасности (ма-

- гистерская работа): Автореферат. — 2002. — <http://masters.don-ntu.edu.ua/2003/ggeo/tobiash/diss/index.htm>
24. Труфанов А.И. Аномалии молибдена в природных водах ландшафтных районов южной и средней тайги // <http://elmag.uran.ru:9673/magazine/Numbers/2011-2/Articles/95.pdf>
  25. Эльпинер Л.И., Васильев В.С. Проблемы питьевого снабжения в США. — М.: Наука, 1983. — 168 с.
  26. Ahmed M. J., Haque M.E. A rapid spectrophotometric method for the determination of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline // *Anal. sci.* — 2002. — Vol. 18. — P. 433—439.
  27. Albéric P., Viollier E., Jezequel D. et al. Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake // *Limnol. Oceanogr.* — 2000. — Vol. 45, N 5. — P. 1088—1096.
  28. Al-Jorany Y.S.J. The determination of molybdenum (VI) concentrations by flow injection analysis spectrophotometric in natural water (electronic resource) // *J. Basrah Res. (Sci.)*. — 2012. — Vol. 38, N 2A. — P. 86—96: <http://www.basra-science-journal.org/cont38A2/10.pdf>.
  29. Archer C., Vance D. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans // *Nat. Geosci.* — 2008. — Vol. 1. — P. 597—600.
  30. Barceloux D.G. Molybdenum // *Clin. Toxicol.* — 1999. — Vol. 37, N 2. — P. 231—237.
  31. Bertine K., Turekian K.K. Molybdenum in marine deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1973. — Vol. 37. — P. 1415—1434.
  32. Brookins D.G. Eh—pH diagrams for geochemistry. — New York: Springer-Verlag, 1988. — 176 p.
  33. Brumsack H.J., Gieskes J.M. Interstitial water trace-metal chemistry on laminated sediments from the Gulf of California, Mexico // *Mar. Chem.* — 1983. — Vol. 14. — P. 89—106.
  34. Chappell W.R. Transport and biological effects of molybdenum in the environment // *Heavy metals in the aquatic environment* / Ed. by P. A. Krenkel. — New York: Pergamon press, 1975. — P. 167—188.
  35. Colodner D., Edmond J., Boyle E. Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1995. — Vol. 131. — P. 1—15.
  36. Cruywagen J.J., De Wet H.F. Equilibrium studies of the adsorption of molybdenum (VI) on activated carbon // *Polyhedron.* — 1988. — Vol. 7. — P. 547—556.
  37. Dumont H.J. The biological cycle of molybdenum in relation to primary production and water bloom formation in a eutrophic pond // *Verh. Intern. Verein. Limnol.* — 1972. — Vol. 18. — P. 84—92.
  38. Eisler R. Molybdenum hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review // *U. S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep.* — 1989. — Vol. 85(1.19). — 61 p.
  39. Elbaz-Poulichet F., Nagy A., Cserny T. The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton region, Hungary) // *Aquat. Geochem.* — 1997. — Vol. 3. — P. 267—282.

40. *Elbaz-Poulichet F., Seidel J.-L., Casiot C., Tusseau-Vuillemin M.-H.* Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris // *Sci. Total Environ.* — 2006. — Vol. 367. — P. 278—287.
41. *Glass J.B., Wolfe-Simon F., Elser J.J., Anbar A.D.* Molybdenum-nitrogen colimitation in freshwater and coastal heterocystous cyanobacteria // *Limnol. Oceanogr.* — 2010. — Vol. 55. — P. 667—676.
42. *Gohda S., Yamazaki H., Shigematsu T.* Determination and characterization of molybdenum in natural water by solvent extraction-atomic absorption spectrometry using graphite furnace // *Anal. Sci.* — 1986. — Vol. 2. — P. 37—42.
43. *Huang X., Sillanpää M., Duo B., Gjessing E.T.* Water quality in the Tibetan Plateau: metal contents of four selected rivers // *Environ. Pollut.* — 2008. — Vol. 156. — P. 270—277.
44. *Huang X., Sillanpää M., Gjessing E.T. et al.* Environmental impact of mining activities on the surface water quality in Tibet: Gyama valley // *Sci. Total Environ.* — 2010. — Vol. 408. — P. 4177—4184.
45. *Johannesson K.H., Lyons W.B., Graham E.Y., Welch K.A.* Oxyanion concentrations in Eastern Sierra Nevada rivers — 3. Boron, molybdenum, vanadium, and tungsten // *Aquatic Geochem.* — 2000. — Vol. 6. — P. 19—46.
46. *Kawakubo S., Fukasawa R., Iwatsuki M.* Flow injection determination of ultratrace molybdenum in natural fresh and tap water samples by catalytic spectrophotometry // *J. Flow Injection Anal.* — 1997. — Vol. 14, N 1. — P. 25—37.
47. *Kawakubo S., Hashi S., Iwatsuki S.* Physicochemical speciation of molybdenum in rain water // *Water Res.* — 2001. — Vol. 35. — P. 2489—2495.
48. *Kawakubo S., Suzuki H., Iwatsuki M.* Catalytic spectrofluorometric determination of ultratrace molybdenum in natural fresh water // *Anal. Sci.* — 1996. — Vol. 12. — P. 767—771.
49. *Kobayashi K., Akagi T., Haraguchi H.* Determination of trace metals forming large molecular complexes in natural waters as estimated by ultrafiltration/liquid chromatography/atomic spectroscopy // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1990. — Vol. 63, N 2. — P. 554—558.
50. *Lakatos B., Tibai T., Meisel J.* EPR spectra of humic acids and their metal complexes // *Geoderma.* — 1977. — Vol. 19. — P. 319—338.
51. *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A.* Humus substances of surface waters and the peculiarities of their distribution among various fractions // *Hydrobiol. J.* — 2013. — Vol. 49, N 5. — P. 90—111.
52. *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A.* Humic substances in surface waters of the Ukraine // *Rus. J. Gen. Chem.* — 2013. — Vol. 83, N 13. — P. 2715—2730.
53. *Linnik P.N., Vasil'chuk T.A.* Nitrogenous organic matter in the water of the Dnieper reservoirs // *Hydrobiol. J.* — 1997. — Vol. 33, N 5. — P. 22—29.
54. *Linnik P.N., Vasil'chuk T.A., Bolelaya N.V.* Humic substances in the water of the Dnieper reservoirs // *Ibid.* — N 1—3. — P. 66—73.
55. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A., Linnik R.P.* Humic substances of natural waters and their importance for aquatic ecosystems: A review // *Ibid.* — 2004. — Vol. 40, N 3. — P. 79—101.

56. *Magyar B., Moor H.C., Sigg L.* Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonally anoxic hypolimnion // *Limnol. Oceanogr.* — 1993. — Vol. 38, N 3. — P. 521—531.
57. *Malcolm S.J.* Early diagenesis of molybdenum in estuarine sediments // *Mar. Chem.* — 1985. — Vol. 16. — P. 213—225.
58. *Martin J.M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Ibid.* — 1979. — Vol. 7. — P. 173—206.
59. *Molybdenum in Drinking-water.* Background document for development of WHO // *Guidelines for drinking-water quality.* — World Health Organization, 2011. — 18 p.
60. *Morford J.L., Emerson S.R., Breckel E.J., Kim S.H.* Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2005. — Vol. 69. — P. 5021—5032.
61. *Nagpal N.K., Pommen L.W., Swain L.G.* Approved and working criteria for water quality // *Water Quality Branch. Ministry of Environment, Lands and Parks.* — Victoria, British Columbia, 1995. — 45 p.
62. *Neal C., Robson A.J.* A summary of river water quality data collected within the land-ocean interaction study: core data for eastern UK rivers draining the North Sea // *Sci. Total Environ.* — 2000. — Vol. 251/252. — P. 585—665.
63. *Nissenbaum A., Swaine D.J.* Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1976. — Vol. 40. — P. 809—816.
64. *Pyrzynska K.* Determination of molybdenum in environmental samples // *Analyt. Chim. Acta.* — 2007. — Vol. 590. — P. 40—48.
65. *Rahaman W., Singh S.K., Raghav S.* Dissolved Mo and U in rivers and estuaries of India: implication to geochemistry of redox sensitive elements and their marine budgets // *Chem. Geol.* — 2010. — Vol. 278. — P. 160—172.
66. *Roos M., Åström M.* Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland // *Agr. Food sci.* — 2005. — Vol. 14. — P. 24—33.
67. *Rossmann R., Barres J.* Trace element concentrations in near-surface waters of the Great Lakes and methods of collection, storage, and analysis // *J. Great. Lakes Res.* — 1988. — Vol. 14, N 2. — P. 188—204.
68. *Shiller A.M.* Dissolved trace elements in the Mississippi River: seasonal, interannual, and decadal variability // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1997. — Vol. 61, N. 20. — P. 4321—4330.
69. *Shiller A.M., Boyle E.A.* Dissolved vanadium in rivers and estuaries // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1987. — Vol. 86. — P. 214—224.
70. *Shinozuka N., Hasegawa M., Yoshida S., Hayano S.* Trace metals in humic substances from marine sediments // *Anal. Sci.* — 1987. — Vol. 3. — P. 241—244.
71. *Sjöstedt C.* Metal speciation in excessively limed lakes. — Stockholm: Stockholms universitet, 2008. — 43 p.
72. *Smedley P.L., Cooper D.M., Ander E.L. et al.* Occurrence of molybdenum in British surface water and groundwater: distributions, controls and implications for water supply // *Appl. Geochem.* — 2014. — Vol. 40. — P. 144—154.
73. *Smith K.S., Balistrieri L.S., Smith S.M., Severson R.C.* Distribution and mobility of molybdenum in the terrestrial environment // *Molybdenum in agriculture*



- / Ed. by U. C. Gupta. — New York: Cambridge University press, 1997. — P. 23—46.
74. Szilágyi M. Sorption of molybdenum by humus preparations // *Geochem. Int.* — 1967. — Vol. 4. — P. 1165—1167.
75. Thiam A., Jézéque D., Groleau A. et al. Biogeochemical dynamics of molybdenum in a crater lake: seasonal impact and long-term removal // *J. Water Res. Protect.* — 2014. — Vol. 6. — P. 256—271.
76. Turekian K. K., Scott M.R. Concentrations of Cr, Ag, Mo, Ni, Co, and Mn in suspended material in streams // *Environ. Sci. Technol.* — 1967. — Vol. 1, N 11. — P. 940—942.
77. Vasil'chuk T.A., Linnik P.N. Carbohydrates in water of the Dnieper reservoirs // *Hydrobiol. J.* — 1998. — Vol. 34, N 2—3. — P. 212—218.
78. Voegeli P.T., King R.U. Occurrence and distribution of molybdenum in the surface water of Colorado // *Geological survey water-supply paper 1535-N.* — Washington: US Government printing office, 1969. — 38 p.
79. Walker B., Peucker-Ehrenbrink B. Rhenium and molybdenum in rivers and estuaries // *American Geophysical Union, Fall Meeting 2004, abstract #H43C-0390.*
80. Wang D., Aller R.C., Sañudo-Wilhelmy S.A. A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater // *Mar. Chem.* — 2009. — Vol. 113. — P. 250—256.
81. Yu Ch., Xu Sh., Gang M. et al. Molybdenum pollution and speciation in Nver River sediments impacted with Mo mining activities in western Liaoning, northeast China // *Intern. J. Environ. Res.* — 2011. — Vol. 5, N 1. — P. 205—212.
82. Zhang Y., Dudgeon D., Cheng D. et al. Impacts of land use and water quality on macroinvertebrate communities in the Pearl River drainage basin, China // *Hydrobiologia.* — 2010. — Vol. 652. — P. 71—88.
83. Zhao Z., Pei J., Zhang X., Zhou X. Adsorptive stripping voltammetry determination of molybdenum (VI) in water and soil // *Talanta.* — 1990. — Vol. 37, N 10. — P. 1007—1010.
84. Zhao-Lun F., Shu-Kun X. Determination of molybdenum at  $\mu\text{g l}^{-1}$  levels by catalytic spectrophotometric flow injection analysis // *Analyt. Chim. Acta.* — 1983. — Vol. 146. — P. 143—150.
85. Zinabu G.M., Pearce N.J.G. Concentrations of heavy metals and related trace elements in some Ethiopian rift-valley lakes and their in-flows // *Hydrobiologia.* — 2003. — Vol. 429. — P. 171—178.