

Жежеря В.А., Линник П.М.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ МЕТАЛІВ У ВОДІ РІЧКИ СЕРЕТ І ТЕРНОПІЛЬСЬКОГО ВОДОСХОВИЩА

Ключові слова: алюміній; ферум; купрум; форми знаходження; р. Серет; Тернопільське водосховище

Постановка та актуальність проблеми. Необхідність вивчення форм знаходження різних металів у поверхневих природних водах зумовлена, насамперед, тим, що загальна концентрація цих компонентів у водному середовищі не дозволяє оцінити їхню токсичність і біодоступність для водяних організмів, а також зрозуміти шляхи їхньої міграції, трансформації сполук та розподілу у водних екосистемах. Дослідженню стану Al(III), Fe(III) Cu(II) у поверхневих водних об'єктах присвячено значну кількість робіт [18, 20, 21, 34]. У водній фазі ці метали знаходяться у розчиненій і завислій формах, а Al(III) і Fe(III), за певних умов, ще й у вигляді колоїдів. Слід зазначити, що Al(III) характеризується значними токсичними властивостями для живих організмів, а серед водяних тварин найчутливішими до його токсичної дії виявились риби, загибель яких зумовлена порушенням осморегуляторного балансу і дихання [35]. До найтоксичніших сполук Al(III) належать аквакомплекси $Al(H_2O)_6^{3+}$ і гідроксокомплекси $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, які можуть знаходитися у воді в значних кількостях при рН 4,5–5,5 [9, 28] за відсутності або незначного вмісту розчинених органічних речовин (РОР), насамперед, гумусових речовин (ГР).

Поверхневі води з таким інтервалом величин рН зустрічаються рідко. Це можуть бути закислені озера, шахтні та болотні води. Однак останні характеризуються, зазвичай, високим вмістом ГР, тому наявність зазначених форм Al(III) маловірогідна. Купрум відноситься до важливих мікроелементів, оскільки входить до складу різних ферментів та засвоюється гідробіонтами у процесі їхнього розвитку. Однак часто використовується як альгіцид. Найбільша токсичність купруму, як і багатьох інших металів, у тому числі Al(III), проявляється, коли він знаходиться у воді у вигляді вільних іонів та гідроксокомплексів [13, 18]. Виявлено, що за дефіциту сполук феруму у воді пригнічується розвиток фітопланктону [29]. Детоксикація Al(III) і Cu(II) відбувається в результаті утворення комплексів цих металів з РОР, зокрема з ГР, які домінують за вмістом у більшості поверхневих вод [3, 30, 31]. Отже, дослідження форм знаходження металів є вкрай важливим, оскільки дозволяє оцінити їхню потенційну токсичність і біодоступність для живих організмів та міграційну здатність.

Метою роботи було дослідження співіснуючих форм Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Серет та Тернопільського водосховища.

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2012. – Т.1(26)

Матеріали та методи дослідження. Проби води з Тернопільського водосховища і р. Серет в межах м. Тернополя (≈ 5 км вище водосховища) відбирали з поверхневого шару ($\sim 0,5$ м) не рідше одного разу в сезон протягом 2011 р. Для відокремлення завислих речовин використовували метод фільтрації проб води ($0,5\text{--}1,0$ дм³) крізь мембранні фільтри “Synpor” (Чехія) з діаметром пор $0,4$ мкм. Масу зависі визначали за різницею між масою фільтра із зависсю, висушеного при кімнатній температурі до постійної маси, та масою самого фільтра.

Вміст досліджуваних металів у складі завислих речовин знаходили після “мокрого спалювання” фільтрів із зависсю в суміші концентрованих кислот градації “х. ч.” (відповідно $2,0$ см³ HNO₃ і $1,0$ см³ H₂SO₄) [2]. Концентрацію розчинних Al(III), Fe(III) і Cu(II) визначали після фотохімічної деструкції POP. Для цього проби води об’ємом $20,0\text{--}40,0$ см³ у кварцових склянках підкислювали концентрованою H₂SO₄ до рН $1,0\text{--}1,5$, додавали до них по $3\text{--}6$ краплі 30%-ного розчину H₂O₂ і опромінювали УФ-світлом (ртутно-кварцова лампа ДРТ-1000) протягом $2,0\text{--}2,5$ годин [19].

Розподіл Al(III), Fe(III) і Cu(II) серед комплексів з POP різної хімічної природи вивчали методом іонообмінної хроматографії з використанням іонообмінних целюлоз [12, 25]. В результаті цього розділення отримували кислотну або аніонну, оснóвну або катіонну і нейтральну фракції. Аніонна фракція містить у своєму складі переважно ГР, катіонна – головним чином білковоподібні речовини (БПР), а нейтральна – в основному вуглеводи. Молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук Al(III), Fe(III) і Cu(II) з POP аніонної фракції досліджували методом гель-хроматографії з використанням скляної колонки, заповненої TSK-гелем HW-50F (Японія) [12]. Концентрацію досліджуваних металів у складі комплексів з POP різної хімічної природи та у кожній фракції після гель-хроматографічного розділення POP аніонної групи визначали після фотохімічного окиснення POP.

Концентрацію Al(III) і Fe(III) визначали фотометрично з використанням відповідно хромазурулу S і о-фенантроліну, а Cu(II) – хемілюмінесцентним методом [1, 22, 24]. Кольоровість води визначали за дихроматно-кобальтовою шкалою (Cr-Co-шкалою) [1].

Результати досліджень та їх обговорення. Річка Серет – це лівостороння притока Дністра. Довжина річки 248 км, ширина $10\text{--}20$ м, глибина $1,5\text{--}2,5$ м, швидкість течії незначна ($\approx 0,6$ м/с), дно мулисте, в’язке. Площа водозбірного басейну складає 3900 км² і розташований він у північно-західній частині Волино-Подільської височини [23].

Тип живлення річки змішаний, але відбувається воно переважно за рахунок снігових талих вод. Це зумовлює виражені періоди весняного водопілля та низької літньо-осінньої межені, що може порушуватися дощовими паводками [23, 26]. Весняне водопілля розпочинається найчастіше у першій половині березня і досягає свого максимуму в середині та другій половині березня, а закінчується у першій половині квітня [23]. Межень триває з квітня до листопада.

Льодовий режим нестійкий, а в теплі зими річка практично не замерзає.

Льодостав встановлюється у другій половині грудня, а в першій декаді березня він, зазвичай, руйнується.

Середньорічні величини вмісту завислих речовин у воді р. Серет змінюються в межах 39–120 мг/дм³. Середня мінералізація води змінюється від 380 до 515 мг/дм³, а максимальна досягає 630 мг/дм³. Твердість води протягом року становить в середньому 4,6–6,8 ммоль-екв/дм³ [5].

Концентрація органічних речовин невисока, про що можна стверджувати на підставі результатів досліджень 60-х років минулого століття. В той період перманганатна окиснюваність води не перевищувала 3–5 мг О/дм³ [23].

Тернопільське водосховище розміщене в центральній частині м. Тернополя. Воно було споруджене у 1548 р. на 182-му кілометрі р. Серет, простягається з півночі на південь. Відноситься до водойм руслового типу, площа його водного дзеркала складає близько 3 км². Довжина водосховища становить 3,6 км, ширина – 0,83 км, максимальна глибина – 12,0 м, середня – 4,0 м, об'єм – 12,5 млн. м³ [7, 27].

На формування хімічного складу води Тернопільського водосховища впливає, з одного боку, р. Серет, а з іншого, внутрішньоводоймові процеси, що відбуваються в ньому. У водоймі активізуються процеси фотосинтезу та відбувається “цвітіння води” [7], що свідчить про зростання його біопродуктивності порівняно з р. Серет.

Загальна концентрація Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Серет знаходилася в межах відповідно 2,2–117,7, 73,0–606,7 і 7,7–26,3 мкг/дм³, а у воді Тернопільського вдсх. – 27,8–63,8, 70,5–415,8 і 10,7–25,3 мкг/дм³ (табл.).

Купрум у воді цих об'єктів мігрує головним чином у розчинній формі, частка якої становила 74,2–98,1% від загального вмісту (див. табл.), що є характерним для цього металу.

Як відомо, купрум утворює міцні комплекси з РОР, що слабо адсорбуються на поверхні завислих речовин. Переважне знаходження Cu(II) у розчинній формі властиве і для інших водних об'єктів. Навіть у воді української ділянки р. Дунай, де завжди високий вміст завислих речовин, Cu(II) мігрує у розчиненому стані [15–17]. Навпаки, Al(III) і Fe(III) у воді р. Серет і Тернопільського водосховища знаходяться переважно у завислій формі, що взагалі характерно для цих металів. Частка цієї форми знаходиться в межах відповідно 36,8–67,7 і 19,2–76,7% (див. табл.).

Домінування розчинної форми Al(III) і Fe(III) або збільшення її частки відбувається влітку під час зниження вмісту завислих речовин або при зростанні концентрації у воді ГР. Інформацію про вміст останніх отримували за опосередкованим показником – кольоровістю води. Переважна міграція Al(III) і Fe(III) у завислій формі спостерігається і в інших водних об'єктах, особливо це притаманно річковим водам, оскільки ці метали входять до складу мінеральних частинок зависі. [8, 12, 15, 18]. Відомо також, що саме у воді річок, на відміну від водосховищ і озер, превалюють завислі речовини мінерального походження [4, 6]. Метали, що містяться у завислій формі,

Таблиця. Маса завислих речовин та вміст металів у воді р. Серет і Тернопільського водосховища, 2011 р.

Дата відбор у проб, 2011 р.	Маса зависі, мг/дм ³	Al			Fe			Cu		
		мкг/дм ³	Z	P	мкг/дм ³	Z	P	мкг/дм ³	Z	P
			%			%			%	
<i>р. Серет</i>										
13.02	1,5	17,6	48,9	51,1	73,0	63,0	37,0	16,3	25,8	74,2
09.05	2,7	36,0	64,4	35,6	215,3	32,2	67,8	16,2	1,9	98,1
13.06	1,7	60,1	36,8	63,2	236,7	41,7	58,3	7,7	15,6	84,4
29.08	11,1	117,7	49,9	50,1	606,7	24,5	75,5	10,3	13,6	86,4
09.10	3,0	52,7	67,7	32,3	233,9	48,7	51,3	22,8	3,5	96,5
13.11	×	2,2	45,5	54,5	86,6	44,9	55,1	26,3	18,3	81,7
<i>Тернопільське водосховище</i>										
13.02	×	×	×	×	×	×	×	10,7	4,7	95,3
26.04	4,1	49,6	46,8	53,2	70,5	66,4	33,6	15,6	3,8	96,2
13.06	3,7	42,7	50,8	49,2	118,2	76,7	23,3	17,1	5,8	94,2
29.08	5,3	33,6	58,3	41,7	415,8	19,2	80,8	16,0	8,1	91,9
09.10	2,9	63,8	63,9	36,1	257,6	58,1	41,9	19,4	5,2	94,8
13.11	×	27,8	52,9	47,1	137,9	56,5	43,5	25,3	5,5	94,5

Примітка: загальний вміст металів у воді досліджуваних об'єктів виражено в мкг/дм³, а частку їхньої завислої (Z) і розчинної (P) форм – у % до загального вмісту; × – визначення не проводилися.

хімічно мало активні і не можуть істотно впливати на життєздатність гідробіонтів, оскільки вони знаходяться у зв'язаному стані (чи то адсорбовані поверхнею мінеральних частинок або входять до їхнього складу).

Вивчення форм знаходження металів у розчинній формі представляє особливий інтерес для дослідників, оскільки до її складу входять сполуки металів з різною міграційною рухливістю, токсичністю та біодоступністю.

Концентрація розчинного Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді р. Серет становила відповідно 1,2–59,0, 27,0–458,0 і 6,5–22,0 мкг/дм³, а у воді Тернопільського водосховища знаходилася в межах відповідно 13,1–26,4, 23,7–336,0 і 10,2–23,9 мкг/дм³. Розчинна форма досліджуваних металів у воді цих об'єктів представлена в основному комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи. Про це можна стверджувати на підставі результатів наших багаторічних досліджень [11, 13, 14], У випадку Al(III) це підтверджується результатами гель-хроматографічного розділення комплексних сполук з РОР та визначення його у їхньому складі. Хемілюмінесцентний метод аналізу різних форм Fe(III) і Cu(II) у поверхневих водах показав, що вільні іони Fe³⁺ практично відсутні, а частка вільних іонів Cu²⁺, зазвичай, незначна через зв'язування обох металів в комплекси з РОР. Частка розчинного Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі комплексів з РОР аніонної природи у воді р. Серет знаходилася в межах відповідно 13,3–87,6, 12,0–57,8 і 33,0–76,0 %, а у воді Тернопільського водосховища – відповідно 29,9–82,4, 10,4–85,2 і 57,0–75,0 %. Слід зазначити, що в серпні у воді р. Серет відмічено збільшення частки досліджуваних металів у складі комплексних сполук з РОР аніонної природи,

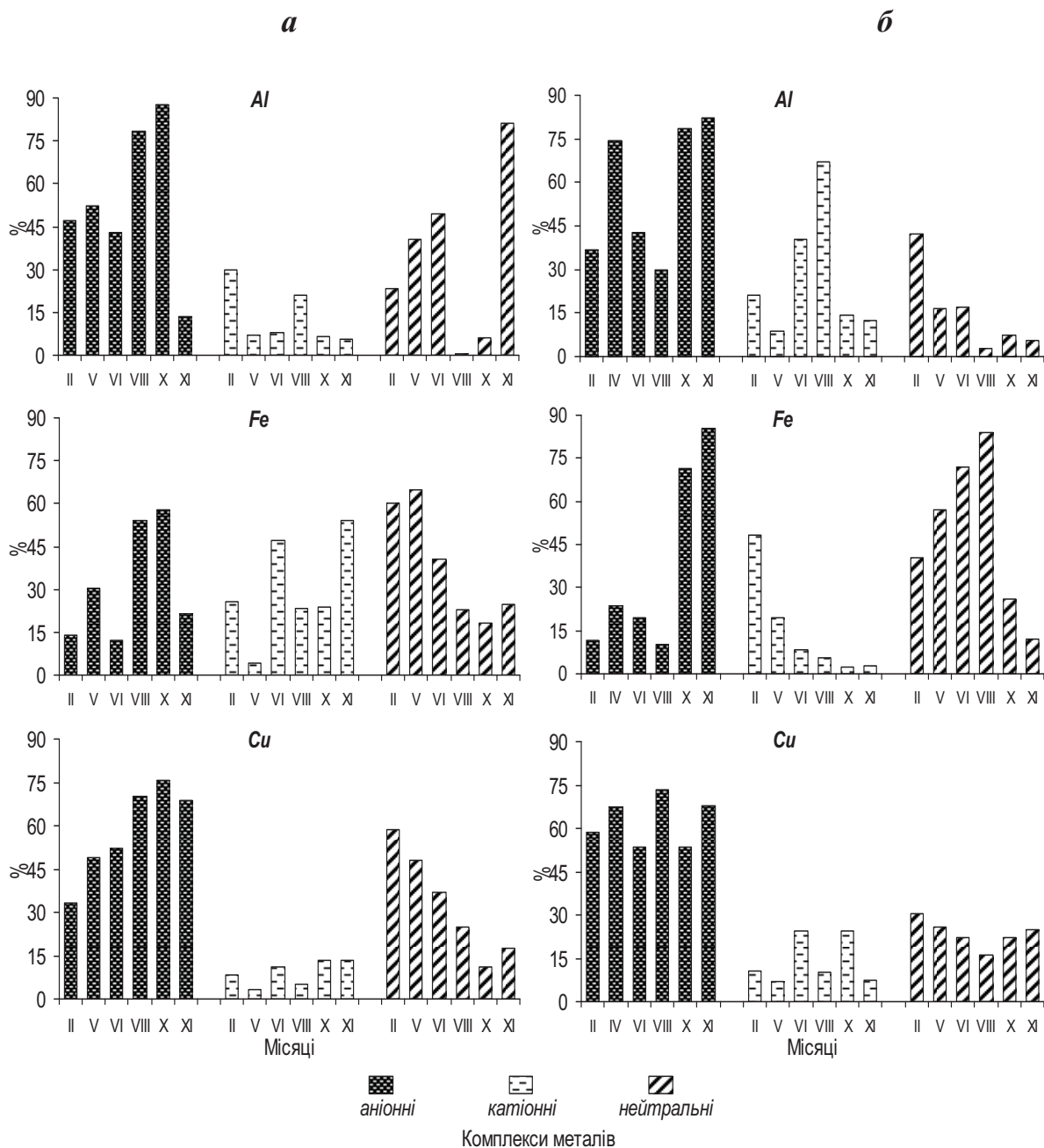


Рис. 1. Співвідношення та динаміка комплексних сполук феруму, алюмінію і купруму з РОР різної хімічної природи у воді р. Серет (а) та Тернопільського водосховища (б)

тобто з ГР (рис. 1, а), що пояснюється зростанням кольоровості води як опосередкованого показника їхнього вмісту у воді порівняно з попередніми місяцями (рис. 2). Це свідчить про важливу роль ГР у міграції металів у розчиненому стані. Причому помітне зростання частки аніонних комплексів від зими до осені спостерігається для всіх досліджуваних нами металів при одночасному зниженні частки нейтральних комплексних сполук, зокрема Fe(III) і Cu(II). Навпаки, у воді Тернопільського водосховища таких помітних сезонних змін за вмістом металів у складі зазначених вище комплексів не було (рис. 1, б), оскільки і кольоровість води не зазнавала таких часових змін, як у воді р. Серет (див. рис. 2).

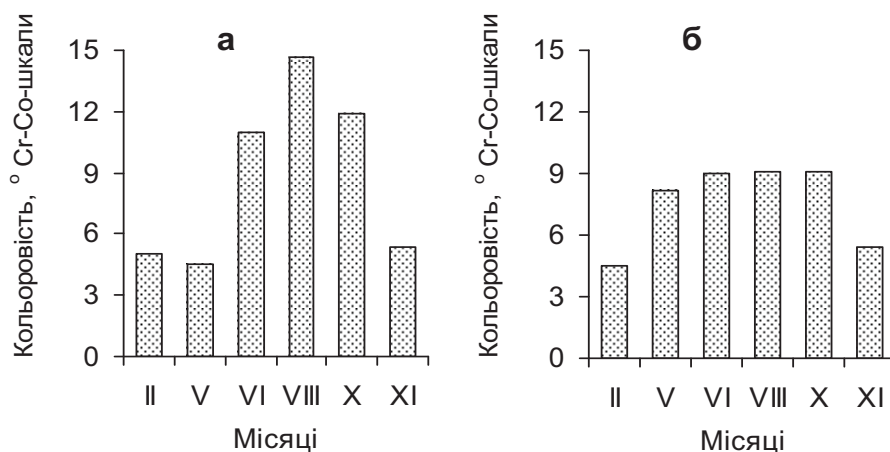


Рис. 2 Сезонні зміни кольоровості води р. Серет (а) і Тернопільського водосховища (б)

Розчинний Cu(II) у воді водосховища протягом досліджуваного періоду постійно домінував у складі комплексів з РОР аніонної природи, тоді як для Al(III) і Fe(III) характерні деякі сезонні зміни їхнього вмісту у складі цих комплексів (див. рис. 1, б). Це може бути пов'язано із зміною компонентного складу РОР у воді даного водосховища протягом року, а саме зі збільшенням частки РОР вуглеводної природи під час інтенсивного розвитку фітопланктону. Тому зростання частки Fe(III) від 40,3 до 84,0 % у складі комплексів з РОР нейтральної природи протягом лютого–серпня, напевно, пов'язано саме і зростання у воді концентрації вуглеводів (див. рис. 1, б).

Слід зазначити, що Al(III) і Cu(II) є конкурентами по відношенню до Fe(III) за центри зв'язування в макромолекулах ГР, що, напевно, залежить як від концентрації ГР, так і їхньої природи (алохтонного чи автохтонного походження). Цей факт підтверджується результатами наших досліджень, оскільки частка Fe(III) у складі комплексів з РОР гумусової природи менша порівняно з відносним вмістом Al(III) і Cu(II) у їхньому складі (див. рис. 1, а, б), а також дослідженнями [33] стосовно конкурентного зв'язування Al(III) і Fe(III) у комплекси з ГР.

Додатковим підтвердженням наявності конкуренції між досліджуваними металами за центри зв'язування в ГР є усереднені величини вмісту Al(III) , Fe(III) і Cu(II) у складі комплексних сполук з РОР різної хімічної природи. Встановлено, що частка Al(III) , Fe(III) і Cu(II) у складі комплексів з РОР аніонної природи у воді досліджуваних об'єктів становить відповідно 54 і 58, 32 і 37 та 58 і 62% (рис. 3).

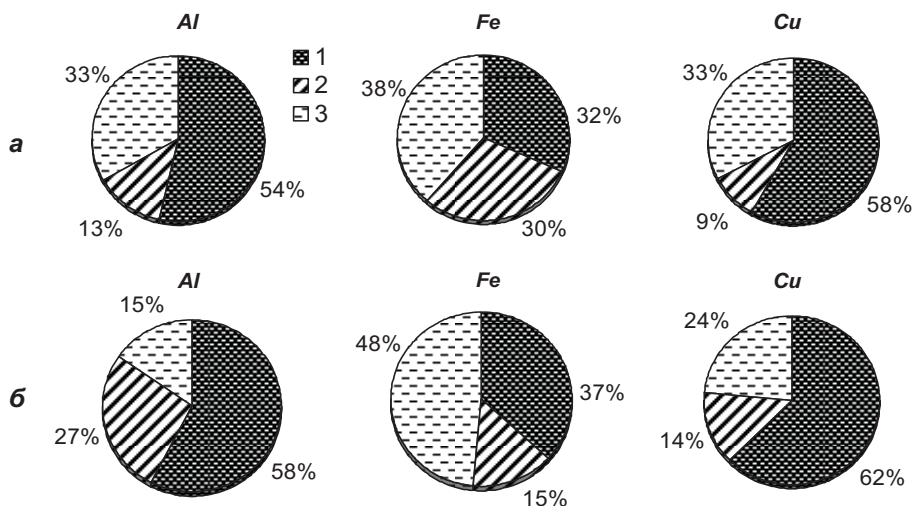


Рис. 3. Розподіл металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи у воді р. Серет (а) та Тернопільського водосховища (б) за середніми величинами. 1, 2, і 3 – відповідно комплекси аніонної, катіонної і нейтральної природи

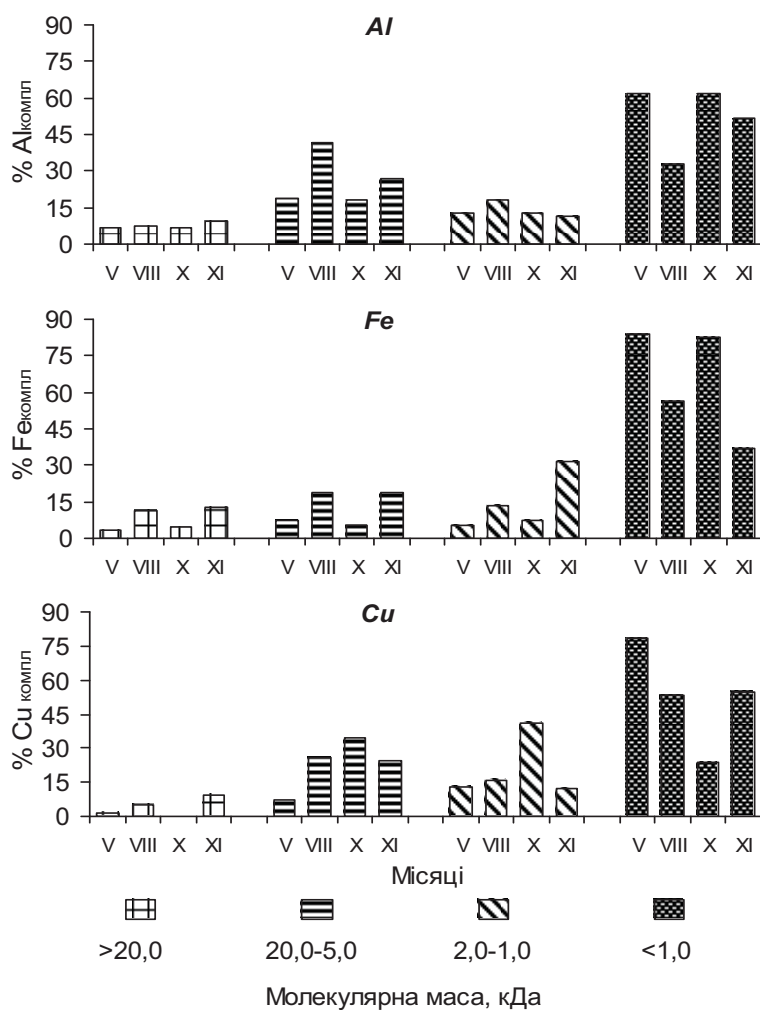


Рис. 4. Розподіл металів серед комплексних сполук з РОР кислотної групи у воді р. Серет, що відрізняються за молекулярною масою.

Знаходження Al(III) і Cu(II) переважно у складі комплексних сполук з РОР аніонної природи спонукало нас до вивчення їхнього молекулярно-масового розподілу, оскільки саме низькомолекулярні комплекси металів потенційно здатні проникати до клітин живих організмів та зумовлювати їхню біоаккумуляцію [32]. Такі ж самі дослідження проведено і для Fe(III), хоча і було виявлено, що аніонні його комплекси не домінували у загальному балансі розчинної форми.

У воді р. Серет протягом досліджуваного періоду серед комплексних сполук Al(III), Fe(III) і Cu(II) з РОР аніонної природи домінували комплекси з молекулярною масою <1,0 кДа, частка яких досягала відповідно 32,8–62,1, 56,5–84,1 і 23,5–78,5 %, а у

воді Тернопільського водосховища – відповідно 26,7–58,3, 17,7–73,4 і 14,7–57,6 % (рис. 4 і 5). Зростання частки комплексних сполук Al(III), Fe(III) і Cu(II) з молекулярною масою 20–5 кДа спостерігається у серпні, жовтні та листопаді і характерне для обох досліджуваних водних об’єктів (див рис. 4 і 5).

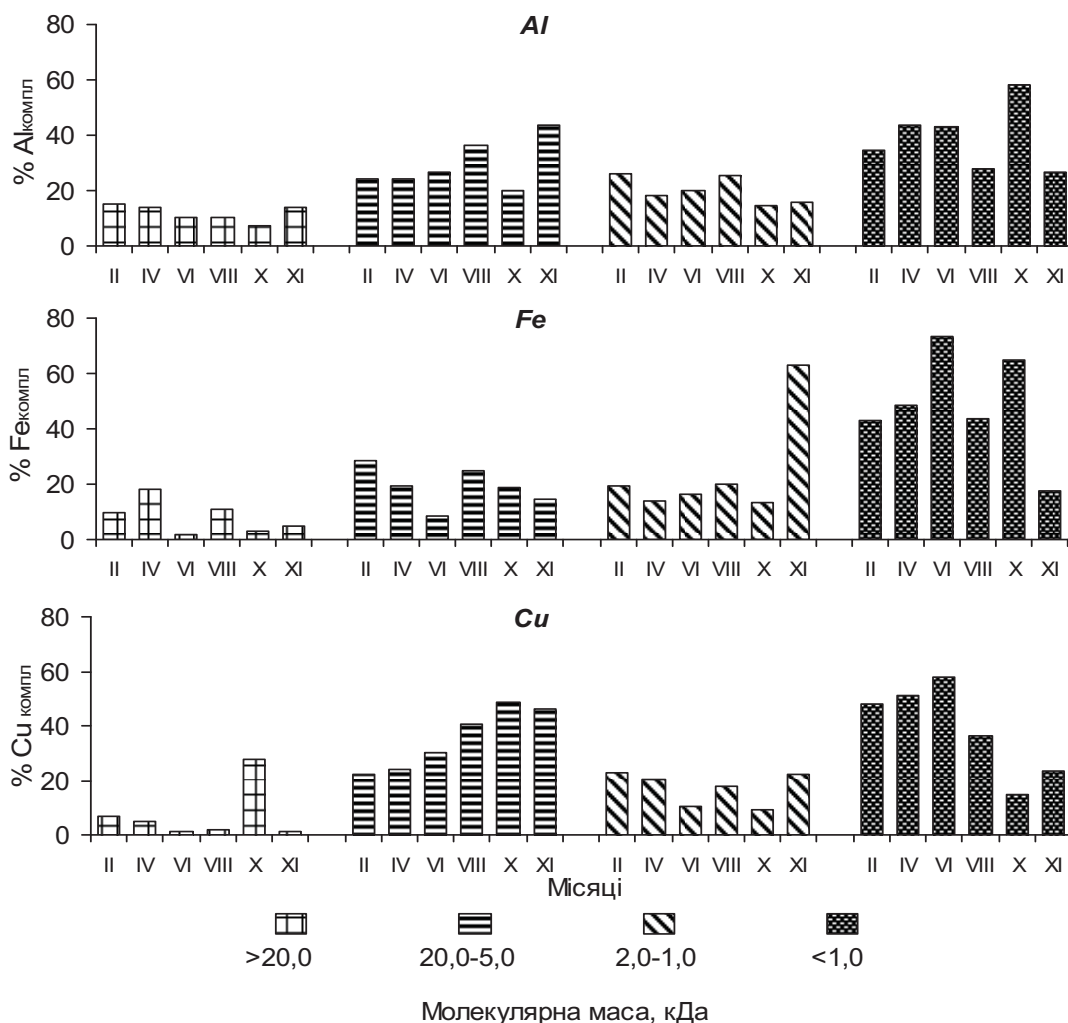


Рис. 5. Розподіл металів серед комплексних сполук з РОР кислотної групи у воді Тернопільського водосховища, що відрізняються за молекулярною масою.

Це може бути зумовлено певними змінами у компонентному складі ГР та збільшенням у їхньому складі частки високомолекулярних сполук із зазначеною молекулярною масою, що і зумовило зміну молекулярно-масового розподілу зазначених комплексів металів.

Загалом, за середніми величинами відносного вмісту металів у складі аніонних комплексів у воді р. Серет і Тернопільського водосховища домінували комплексні сполуки Al(III), Fe(III) і Cu(II), молекулярна маса яких не перевищувала 2,0 кДа (рис. 6). Це свідчить про знаходження металів у складі комплексів з фульвокислотами (ФК), які характеризуються відносно невисокою молекулярною масою та домінують у поверхневих природних водах. Наприклад, у воді дніпровських водосховищ, концентрація ФК перевищує вміст ГК у 20–40 разів. Відомо також, що ФК з молекулярною масою <math><1,0</math> кДа складають 65–70% від загального їхнього вмісту, а ГК характеризуються дещо

більшою молекулярною масою, однак їхня частка у загальному балансі ГР незначна [10]. Отже, саме ФК найбільше сприяють знаходженню металів у розчиненому стані, оскільки зв'язують їх в комплекси. Проте за низьких величин концентрації ГР частина металів, зокрема Fe(III), може знаходитися у складі нейтральної фракції РОР.

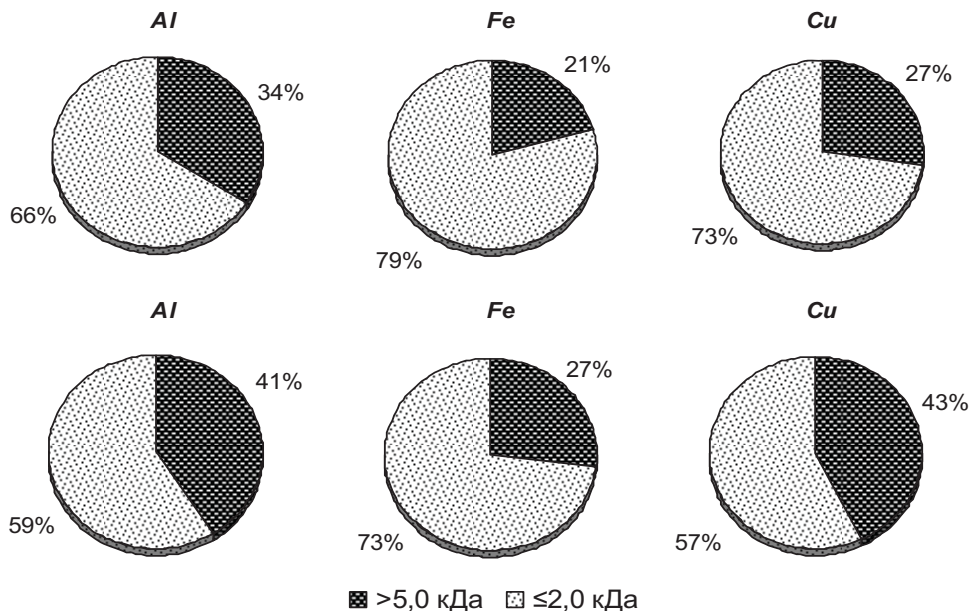


Рис. 6. Співвідношення різних за молекулярною масою комплексів металів з РОР кислотної групи у воді р. Серет (а) та Тернопільського водосховища (б) (за усередненими величинами)

Висновки. У воді р. Серет і Тернопільського водосховища загальна концентрація Al(III), Fe(III) і Cu(II) протягом 2011 р. становила відповідно 2,2–117,7, 73,0–606,7 і 7,7–26,3 мкг/дм³ та 27,8–63,8, 70,5–415,8 і 10,7–25,3 мкг/дм³. Al(III) і Fe(III) у воді цих об'єктів мігрують головним чином у складі завислої форми, тоді як Cu(II), навпаки, – у розчиненому стані. За середніми величинами частка Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі комплексів з РОР аніонної природи у воді досліджуваних об'єктів становить відповідно 54 і 58, 32 і 37 та 58 і 62%. Для Al(III) і Cu(II) у цілому характерне переважне знаходження у складі комплексів з РОР аніонної природи з певними сезонними флуктуаціями, тоді як значну частину Fe(III) було виявлено у вигляді нейтральних комплексних сполук, що зумовлено певними сезонними змінами у компонентному складі РОР, а також конкуренцією між металами за активні центри у макромолекулах ГР. Встановлено, що Al(III) і Cu(II) конкурують із Fe(III) за центри зв'язування ГР. Серед комплексів досліджуваних металів з РОР кислотної групи (аніонної природи) домінують сполуки з молекулярною масою ≤2,0 кДа, частка яких становить 57–79%.

Список літератури

1. Аналітична хімія поверхневих вод / [Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.]. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок ; под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
3. Васильчук Т.А. Компонентный состав растворенных органических веществ некоторых притоков р. Днепр и его взаимосвязь с развитием планктонных водорослей / Т.А. Васильчук, П.Д.

Клоченко // Гидробиол. журн. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 101–114. **4.** Волков И.И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) / И.И. Волков // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1975. – С. 85–113. **5.** Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу / [Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.]. – К.: Ніка-Центр, 2008. – 656 с. **6.** Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В.В. Гордеев. – М.: Наука, 1983. – 160 с. **7.** Дворак О.В. Фітопланктон Тернопільського водосховища та його роль у формуванні фітостоку річки Серет : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук. – К., 2006. – 21 с. **8.** Жежеря В.А. Співіснуючі форми алюмінію у воді Килійської дельти Дунаю / В.А. Жежеря, П.М. Линник // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2011. – Т. 1(22). – С. 119–127. **9.** Заиков Г.Е. Кислотные дожди и окружающая среда / Г.Е. Заиков, С.А. Маслов, В.Л. Рубайло. – М.: Химия, 1991. – 144 с. **10.** Линник П.Н. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук, Р.П. Линник // Гидробиол. журн. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 81–107. **11.** Линник П.Н. Особенности миграции алюминия в поверхностных водах с повышенным содержанием гумусовых веществ: натурные и экспериментальные исследования / П.Н. Линник, В.А. Жежеря, Р.П. Линник // Экологическая химия. – 2010. – Т.19, №4. – С. 213–228. **12.** Линник П.Н. Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа / П.Н. Линник, В.А. Жежеря // Гидробиол. журн. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 92–109. **13.** Линник П.Н. Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминисцентным определением концентрации свободных ионов Cu^{2+} / П.Н. Линник, Э.П. Щербань // Экологическая химия. – 1999. – Т.8, №3. – С. 168–176. **14.** Роль органических веществ в миграции железа в Киевском водохранилище / П.Н. Линник, Ю.Б. Набиванець, Т.А. Васильчук, Н.В. Болелая // Гидробиол. журн. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 106–112. **15.** Линник П.Н. Содержание и формы миграции металлов в воде рек бассейна Припяти / П.Н. Линник, В.А. Жежеря, И.Б. Зубенко // Гидробиол. журн. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 90–107. **16.** Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции / [П.Н. Линник, Т.А. Васильчук, Р.П. Линник, И.И. Игнатенко] // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 130–146. **17.** Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции / П.Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 22–42. **18.** Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванець. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с. **19.** Линник Р.П. Фотохімічна пробопідготовка як важливий етап у дослідженні співіснуючих форм заліза (III) та кобальту (II) у природних водах / Р.П. Линник, О.А. Запорожець // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2003. – Вип. 39. – С. 19–22. **20.** Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. – М.: Наука, 2006. – 261 с. **21.** Мур Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния / Дж.В. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – 288 с. **22.** Набиванець Б.И. Кинетические методы анализа природных вод / Б.И. Набиванець, П.Н. Линник, Л.В. Калабина. – К.: Наукова думка, 1981. – 140 с. **23.** Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 6: Украина и Молдавия. Вып. 1: Западная Украина и Молдавия. Ч. 4: Описания отдельных рек и водохранилищ бассейна р. Днестра / Под ред. К.Л. Михайловой. – Л.: Гидрометеиздат, 1964. – С. 118–124. **24.** Савранский Л.И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu , Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ / Л.И. Савранский, О.Ю. Наджафова // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1613–1617. **25.** Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод / [И. С. Сироткина, Г. М. Варшал, Ю. Ю. Лурье, Н. П. Степанова] // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 8. – С. 1626–1633. **26.** Щербак В.І. Просторово-часова динаміка фітопланктону в системі “річка – водосховище – річка” / В.І. Щербак, О.В. Бондаренко // Гидробиол. журн. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 36–41. **27.** Щербак В.І. Фітопланктон урбанізованих водойм м. Тернополя / В.І. Щербак, Г.О. Гошовська, О.В. Бондаренко //

Наукові записки Тернопільського держ. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Біологія, № 3(14). Спецвипуск: Гідроекологія. – 2011. – С. 106–107. **28.** *Driscoll C.T.* Aluminum in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects / C.T. Driscoll // Environ. Health Perspectives. – 1985. – Vol. 63. – P. 93–104. **29.** *Elder J.F.* Iron transport in a lake Tahoe tributary and its potential influence upon phytoplankton growth / J.F. Elder, K.E. Osborn, C.R. Goldman // Water Res. – 1976. – Vol. 10, N 9. – P. 783–787. **30.** *Linnik P.N.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs / P.N. Linnik, T.A. Vasilchuk // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.). – NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. – Printed in the Netherlands: Springer. – 2005. – Vol. 52. – P. 135–154. **31.** *Perminova I.V.* Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology / I.V. Perminova, K. Hatfield // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.). – NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. – Dordrecht: Springer. – 2005. – Vol. 52. – P. 3–36. **32.** *Rubini P.* Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules / P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss // Coordination Chemistry Reviews – 2002. – Vol. 228. – P. 137–152. **33.** *Tipping E.* Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation / E. Tipping, C. Rey-Castro, S.E. Bryan, J. Hamilton-Taylor // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2002. – Vol. 66, N 18. – P. 3211–3224. **34.** *Tipping E.* Cation binding by humic substances / E. Tipping. – Cambridge: Univ. Press, 2004. – 434 p. **35.** *Witters H.E.* Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems / H.E. Witters // Ecotoxicol. Environ. Safety. – 1998. – Vol. 41. – P. 90–95.

Форми знаходження металів у воді річки Серет і Тернопільського водосховища

Жежеря В.А., Линник П.М.

Розглянуто результати досліджень форм знаходження Al(III), Fe(III) і Cu(II) у воді річки Серет і Тернопільського водосховища. Встановлено, що Al(III) і Fe(III) мігрують переважно у завислій формі, а Cu(II) – у розчиненому стані. Відносний вміст Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі комплексів з РОР аніонної природи у воді досліджуваних водних об'єктів становить, за середніми величинами, відповідно 54 і 58, 32 і 37 та 58 і 62%. З'ясовано, що частка аніонних комплексів металів у воді р. Серет зростає від зими до осені при одночасному зменшенні частки нейтральних комплексних сполук, що було найпомітнішим для Al(III) і Cu(II). Значну частину розчиненого Fe (від 38 до 48%) виявлено у складі нейтральних комплексів, що не характерно для Al(III) та Cu(II). Встановлено, що Al(III) і Cu(II) конкурують із Fe(III) за центри зв'язування в макромолекулах ГР. Серед комплексних сполук досліджуваних металів з РОР аніонної природи домінують комплекси з молекулярною масою, що не перевищує 2,0 кДа. Їхня частка досягає 57–79%.

Ключові слова: алюміній; ферум; купрум; форми знаходження; р. Серет; Тернопільське водосховище.

Формы нахождения металлов в воде реки Серет и Тернопольского водохранилища

Жежеря В.А., Линник П.Н.

Рассмотрены результаты исследований форм нахождения Al(III), Fe(III) и Cu(II) в воде реки Серет и Тернопольского водохранилища. Установлено, что Al(III) и Fe(III) мигрируют преимущественно во взвешенной форме, а Cu(II) – в растворенном состоянии. Относительное содержание Al(III), Fe(III) и Cu(II) в составе комплексов с растворенными органическими веществами (РОВ) анионной природы в воде исследуемых водных объектов составляет, по средним величинам, соответственно 54 и 58, 32 и 37 и 58 и 62%. Определено, что доля анионных комплексов металлов в воде р. Серет увеличивается от зимы к осени при одновременном уменьшении доли нейтральных комплексных соединений, что наиболее выражено для Al(III) и Cu(II). Значительная часть растворенного Fe (от 38 до 48%) обнаружена в составе нейтральных комплексов, что нехарактерно для Al(III) и Cu(II). Установлено, что Al(III) и Cu(II) конкурируют с Fe(III) за центры связывания в макромолекулах гумусовых веществ. Среди

комплексных соединений исследуемых металлов с РОВ анионной природы преобладают комплексы с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Их доля достигает 57–79%.

Ключевые слова: алюминий; железо; медь; формы нахождения, р. Серет; Тернопольское водохранилище.

Speciation of metals in water of the Seret river and the Ternopol' reservoir

Zhezherya V.A., Linnik P.M.

Results of investigations of Al(III), Fe(III) and Cu(II) coexisting forms in water of the Seret River and the Ternopol' reservoir are considered. It is established that Al(III) and Fe(III) migrate mainly in composition of the suspended particles and Cu(II) migrates in the dissolved state. Average values of the Al(III), Fe(III) and Cu(II) complexes with dissolved organic matter (DOM) of the anionic nature in water of investigated water bodies are 54 and 58, 32 and 37 and 58 and 62 %, respectively. It is determined that the share of the anionic complexes in water of the Seret River increases from winter to autumn and, simultaneously, the share of the metal neutral complexes decreases during the period involved. That is the most expressed for Al(III) and Cu(II). The principal part of dissolved Fe(III) (from 38 to 48%) is in composition of neutral complexes, that is not characteristic feature of Al(III) and Cu(II). It is established that Al(III) and Cu(II) compete with Fe(III) for the binding centers in the macromolecules of humic substances. Among the metal complexes with DOM of the anionic nature the fraction with molecular weight $\leq 2,0$ kDa is dominated. Its share lies between 57 and 79 %.

Keywords: aluminium; iron; copper; coexisting forms; Seret River; Ternopol reservoir.

Надійшла до редколегії 20.01.12

УДК 556.012;167

Курило С.М., Винарчук О.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

БАГАТОРІЧНІ ЗМІНИ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ І ВМІСТУ ГОЛОВНИХ ІОНІВ У ВОДІ р. ПСЕЛ ТА АНАЛІЗ ЇХ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ ІЗ ВОДНІСТЮ

Ключові слова: гідрохімічний режим, трансформація хімічного складу, мінералізація

Вступ. В останні десятиріччя зміна гідрохімічного режиму річок набула ознак не регіонального, а явища все більш глобального характеру. Це пов'язано як із зростанням антропогенного навантаження на водозбори так і з змінами гідрологічного режиму річок внаслідок процесів глобального потепління.

Перші дослідження українських вчених щодо оцінки зміни мінералізації та хімічного складу річкових вод розпочалися в 70-х роках ХХ сторіччя. Основні наукові роботи полягали в дослідженні та оцінці впливу різних видів господарської діяльності на формування хімічного складу води річок України [1, 2], у дослідженні закономірностей трансформації хімічного складу води річок в умовах техногенезу, дослідженні антропогенної складової стоку і концентрацій хімічних компонентів у річкових водах [3, 4].

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2012. – Т.1(26)