

ГІДРОХІМІЯ. ГІДРОЕКОЛОГІЯ

УДК 556.114:556.531(282.247.3)

Линник П. М.¹, Жежеря В. А.¹, Линник Р. П.², Дика Т. П.¹

¹Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ГІДРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ РІЧКИ ГІРСЬКИЙ ТІКИЧ

Ключові слова: гумусові речовини; алюміній; ферум; купрум; силіцій; форми знаходження; р. Гірський Тікіч

Постановка проблеми. В умовах сьогодення хімічний склад води поверхневих водних об'єктів зазнає якісних та кількісних змін, що відбуваються за дії різноманітних чинників, насамперед антропогенних. Це супроводжується зростанням мінералізації води та змінами у співвідношенні головних іонів, помітною мінливістю кисневого режиму аж до його істотного погіршення внаслідок забруднення органічними речовинами та біогенними елементами, підвищеннем концентрації сполук важких металів тощо. Особливо потерпають від антропогенного впливу малі річки, оскільки до них потрапляють забруднені комунально-побутові та сільськогосподарські стічні води, а самоочисний потенціал цих водних об'єктів знаходиться на межі свого вичерпання.

Як і більшість малих річок України, р. Гірський Тікіч зазнає значного антропогенного навантаження, що істотним чином впливає на її екологічний стан у цілому та на якість водного середовища зокрема. Гідрохімічні дослідження як важлива складова оцінки екологічного стану зазначеної річки не мають систематичного характеру, а останнім часом практично не проводяться. Водночас, результати поодиноких досліджень свідчать про погіршення стану річки [16]. Водосховища, що розташовані на ній, міліють та заростають вищою водяною рослинністю, їм загрожує трансформація в болотні масиви, прогресує евтрофікація з набуттям такого негативного явища як “цвітіння” води, що впливає на стан їхнього кисневого режиму, зокрема на мілководних ділянках.

Метою нашої роботи було дослідження окремих компонентів хімічного складу води р. Гірський Тікіч, які дотепер не вивчалися, а саме вмісту у ній гумусових речовин (ГР), Al(III), Fe(III), Cu(II) та силіцію (Si) і їхніх форм знаходження, а також молекулярно-масового розподілу ГР, комплексів досліджуваних металів з ними та сполук силіцію, що стає актуальним, насамперед, з екологічних позицій та оцінки їхньої біодоступності.

Матеріал і методи дослідження. Дослідженнями були охоплені річкова ділянка Гірського Тікіча в межах смт Буки та Юрпільське водосховище (площа 139 га, об'єм води 3,45 тис. м³) в межах с. Чорна Кам'янка, відстань між якими становить ≈ 15 км. Щомісячний відбір проб води в період з квітня по листопад 2012 р. здійснювали з поверхневого горизонту на глибині ~ 0,5 м, використовуючи пластикові ємкості об'ємом 1,5 дм³. Для проведення досліджень проби води в максимально стислі терміни доставляли в лабораторію. Завислі речовини відокремлювали пропусканням проб води через мембрани фільтри Sympore (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Вміст досліджуваних хімічних елементів визначали як у розчиненому стані, так і у складі зависей. Масу завислих речовин встановлювали за різницю між масою фільтра із

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2013. – Т.3(30)

зависсю, висушеного при кімнатній температурі, та масою самого фільтра. Розкладання зависій досягалось шляхом "мокрого" спалювання в суміші концентрованих сульфатної (H_2SO_4) та нітратної (HNO_3) кислот градації "х.ч". Для визначення силіцію у складі завислих речовин застосовували гідротермальну обробку залишку зависі, отриманого під час "мокрого" спалювання, в стальному автоклаві з тефлоновим тиглем. Поетапність такої обробки – важлива та необхідна умова, яка дозволяє досягнути більш жорстких умов для повного руйнування силіційвмісної складової зависі [7]. Концентрацію $Al(III)$ і $Fe(III)$ визначали фотометрично з використанням відповідно реагентів хромазуролу S і о-фенантроліну [1, 13], $Cu(II)$ – хемілюмінесцентним методом [11], а Si – фотометричним методом, який базується на утворенні та наступному відновленні силіціймолібденової гетерополікислоти [1].

Розділення розчинених органічних речовин (POP) на кислотну, основну і нейтральну групи здійснювали з використанням методу йонообмінної хроматографії відповідно до методики [15]. Для цього використовували скляні колонки, заповнені целюлозними іонітами ДЕАЕ (діетиламіноетилцелюлоза) і КМ (карбоксиметилцелюлоза), через які послідовно пропускали фільтрат природної води об'ємом 1,0–1,5 dm^3 . Після десорбції речовин з колонки з аніонітом ДЕАЕ (елюент 0,3 моль/дм 3 $NaOH$) отримували кислотну групу POP, в якій домінували ГР і відповідно аніонні комплекси металів, а з колонки з катіонітом КМ (елюент 0,1 моль/дм 3 HCl) – основну групу POP, в якій переважали білковоподібні речовини (БПР) та знаходилися вільні іони металів, їхні гідроксокомплекси і позитивно заряджені органічні комплексні сполуки. Водний розчин після проходження крізь целюлозні сорбенти містив нейтральну групу POP, в якій домінували вуглеводи і відповідно нейтральні комплекси металів з ними. Дослідження розподілу сполук силіцію за знаком заряду здійснювали також за допомогою вище згаданого методу йонообмінної хроматографії. Однак, у цьому випадку для уникнення вилуговування силіцію із скла за дії елюентів використовували не скляні, а пластикові колонки. Шляхом послідовного пропускання проб води через колонки з целюлозними іонітами ДЕАЕ і КМ одержували три фракції, які відрізняються між собою за знаком заряду: аніонну, катіонну і нейтральну.

Аніонну групу POP досліджували методом гель-хроматографії з метою вивчення молекулярно-масового розподілу ГР та їхніх комплексів з дослідженнями металами. З цією метою використовували скляну колонку, заповнену гелем HW-50F (Японія) та попередньо відкалібровану за допомогою речовин з відомою молекулярною масою – поліетиленгліколів (1,0, 2,0, 15,0 і 20,0 кДа) і глюкози (0,18 кДа). Елюентом слугував 0,025 моль/дм 3 фосфатний буферний розчин. Гель-хроматографічне розділення ГР виконано аспірантом відділу гідрохімії Інституту гідробіології НАН України Іванечком Я.С. Концентрацію ГР знаходили спектрофотометрично за показниками оптичної густини розчинів у фракціях після гель-хроматографічного розділення при 254 нм (A_{254}). Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра Unico UV 2800. Іноді для цієї мети використовували результати визначення кольоровості води, яку встановлювали за допомогою імітаційної дихроматно-кобальтової шкали [1].

Для дослідження молекулярно-масового розподілу розчинених сполук силіцію в аніонній і нейтральній фракціях застосовували метод гель-хроматографії з використанням скляної колонки, заповненої TSK-гелем Toyopearl HW-40F (Японія), яку було попередньо відкалібровано за допомогою розчинів поліетиленгліколів з молекулярною масою 0,6, 1,0 та 2,0 кДа і глюкози (0,18 кДа). Як елюент використовували 0,05 моль/дм 3 розчин KNO_3 .

Результати досліджень. Річка Гірський Тікіч – права притока Тікічу, яка бере свій початок поблизу с. Юшківці Оратівського району Вінницької області.

Протікає центральною лісостеповою областю Придніпровської височини по території Монастирищенського, Жашківського, Маньківського і Тальнівського районів Черкаської області і зливається із річкою Гнилий Тікіч поблизу с. Добрянка Тальнівського району Черкаської області, утворюючи річку Тікіч (Чорний Тікіч). Довжина Гірського Тікіча – 167 км, площа водозбору – 3510 км², середня багаторічна величина річного стоку – 0,241 км³ [12, 16, 17]. Сама назва вказує на гірський тип річки, оскільки її береги підвищені та кам'янисті. На деяких ділянках вони утворюють великі мальовничі скелі. Подекуди Гірський Тікіч утворює водоспади і нагадує гірську порожисту річку. Високий, вкритий лісом, скелястий берег круто обривається до річки. Долина річки має V-подібну форму, ширина якої становить 2,3 км, а глибина – майже 60 м.

До основних приток Гірського Тікіча, яких понад десять, належать річки Тальянка (права) та Торч (ліва). Живлення річки переважно снігове та дощове. Льодостав настає з початку грудня і триває до середини березня. На річці було споруджено кілька малих ГЕС, серед яких Буцька та Юрпільська на даний час в занедбаному стані і не працюють. Отже, Гірський Тікіч відноситься до зарегульованих водних об'єктів з низкою водосховищ та ставків [16]. Його воду використовують для зрошення та риборозведення.

Гірський Тікіч належить до басейну Південного Бугу і є його притокою третього порядку. В середній та нижній течії річки спостерігаються виходи на денну поверхню відслонень Українського кристалічного щита. Особливо потужні вони в районі смт Буки Маньківського району, де долина річки утворює каньйон з порогами, перекатами та водоспадом. Похил річки 0,78 м/км. Потужні виходи гранітів спостерігаються також поблизу с. Юрпіль Маньківського району. Гранітні породи на цій території представлені неоархейськими гранітами тетіївського комплексу. У пониззі річки відслонення гранітних порід представлені палеопротерозойськими гранітами і мігматитами (гірські породи, що складаються з метаморфічних порід та гранітного матеріалу) побузького комплексу. Клімат долини помірно-континентальний із середньорічною температурою повітря 7–8°C та сумою опадів 550–650 мм на рік [12].

Величина pH води р. Гірський Тікіч змінювалася в межах 7,69–9,02 (рис. 1). Більші значення pH води у весняно-літній період характерні для Юрпільського водосховища, що може бути свідченням активнішого розвитку фітопланктону в ньому порівняно з річковою ділянкою. Восени, по мірі зниження інтенсивності фотосинтезу, показник pH знижувався до мінімальних величин і не перевищував 7,69–8,29.

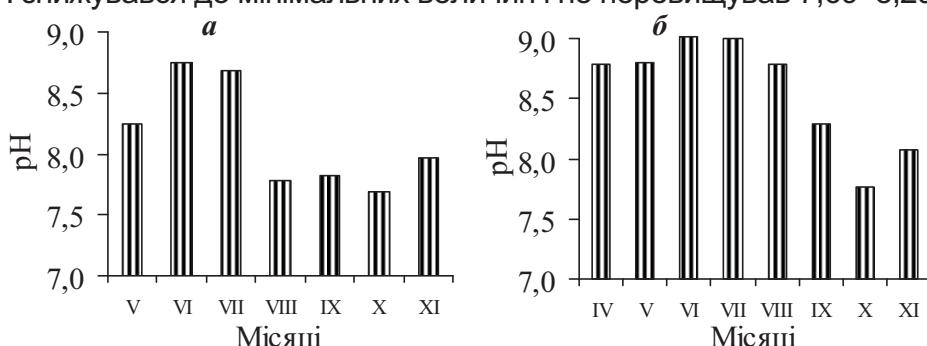


Рис. 1. Сезонні зміни величини pH води р. Гірський Тікіч на різних її ділянках.

Тут і на рис. 2, 3 та 4: а і б – відповідно в межах смт Буки і с. Чорна Кам'янка

Вміст ГР та його сезонні зміни. Наведені нижче дані щодо концентрації ГР у воді Гірського Тікіча (рис. 2) свідчать про те, що вона змінюється у доволі широких межах – від 12,2 до 22,0 мг/дм³. На ділянці річки в межах смт Буки вміст ГР зазнавав меншої мінливості (див. рис. 2, а), ніж на ділянці в межах с. Чорна

Кам'янка, де помітне його зростання восени (див. рис. 2, б). Можна припустити, що у Юрпільському водосховищі, на відміну від річкової ділянки, навесні і влітку відбувається інтенсивніше засвоєння ГР рослинними організмами та фітопланктоном, тому їхня концентрація в цей період тут знижується помітніше. Восени асиміляція цих органічних речовин уповільнюється і, водночас, відбувається утворення автохтонного гумусу з решток рослинних та тваринних організмів, що відмирають, а це призводить до накопичення ГР і зростання їхнього вмісту у воді. На користь цього свідчать також результати вимірювання кольоровості води як непрямого показника вмісту ГР. Якщо навесні вона становила $17,9^{\circ}$ Cr-Co-шкали, то восени 2012 р. зросла до $31,4^{\circ}$ Cr-Co-шкали, тобто збільшилася майже в 1,8 рази.

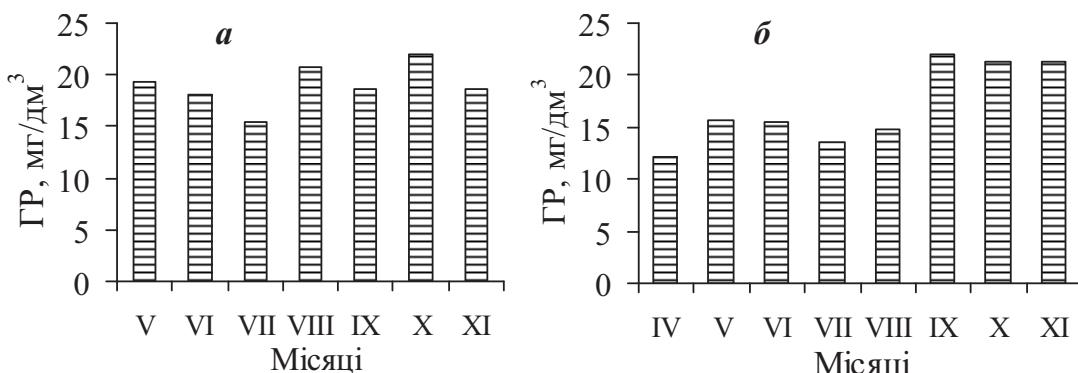


Рис. 2. Концентрація ГР у воді р. Гірський Тікіч на різних її ділянках

Слід зазначити, що концентрація ГР у воді р. Гірський Тікіч виявилася доволі високою як для річкових вод, що протікають у лісостеповій зоні, де потужні болотні масиви як джерело їхнього формування практично відсутні. Наприклад, концентрація ГР у воді р. Рось, що також знаходитьться у лісостеповій зоні, виявилася значно нижчою ($7,6\text{--}13,0$ мг/дм³). Отже, утворення частини ГР у самих водосховищах та ставках Гірського Тікіча, що були штучно створені у різні періоди, цілком реальне і як джерело автохтонного гумусу заслуговує на увагу. У складі ГР переважають фульвокислоти (ФК), частка яких перевищує 80 %, а максимальний вміст гумінових кислот (ГК) досягає майже 20 %. Таке співвідношення ФК і ГК характерне для річкових вод з невисокою кольоровістю [18, 20].

Вміст металів та силіцію і його сезонні зміни. Загальна концентрація досліджуваних металів у воді р. Гірський Тікіч характеризується широким інтервалом величин та змінюється у різні пори року (рис. 3). Чітко виражені її сезонні зміни характерні лише для Fe(III): влітку вона знижується, а восени зростає. Відомо, що сполуки Fe(III) як важливого біоелемента активно засвоюються гідробіонтами у процесі їхнього розвитку, тому у весняно-літній період їхній вміст знижується. Восени відбувається поступовий розклад фітопланкtonу і вищої водяної рослинності та вивільнення Fe(III) з їхнього складу у водне середовище, що призводить до зростання його концентрації у воді [3]. Подібні сезонні зміни не характерні для Al(III), оскільки зазначений метал не належить до біоелементів, а розглядається як токсикант [8]. Широкий інтервал концентрації Cu(II) важко пояснити, оскільки потужні промислові підприємства в регіоні відсутні. В окремі періоди вміст Cu(II) виявився не очікувано високим – від 50,0 до 58,7 мкг/дм³.

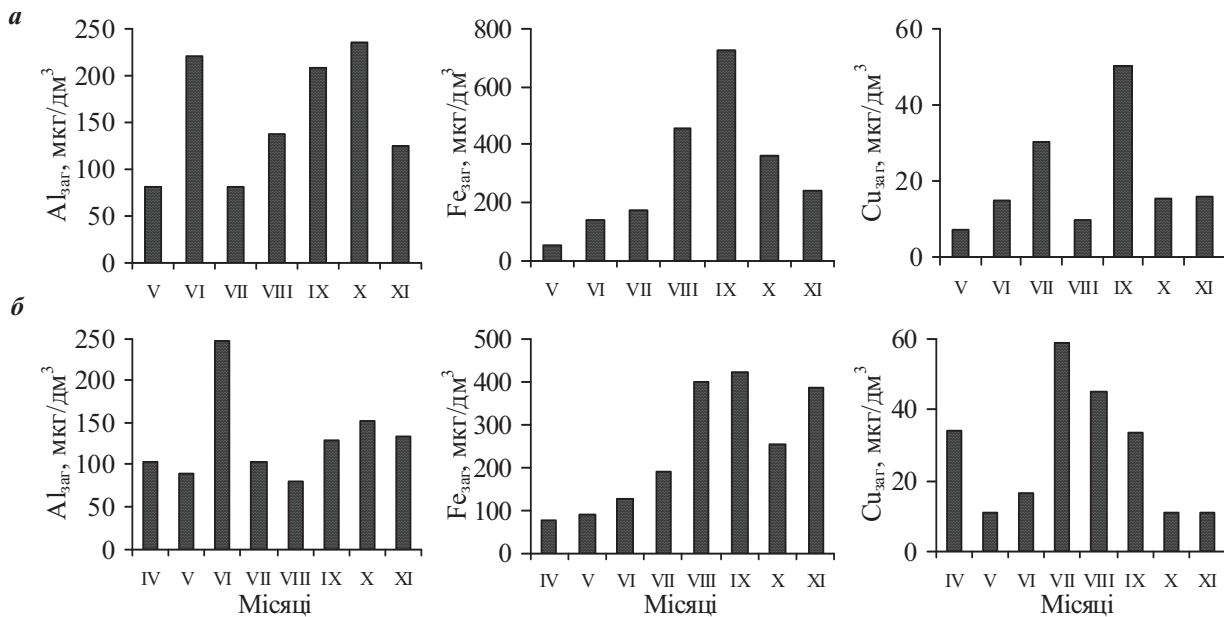


Рис. 3. Загальна концентрація Al(III), Fe(III) та Cu(II) у воді р. Гірський Тікіч на різних її ділянках

Загальна концентрація силіцію у воді р. Гірський Тікіч знаходилась у межах 2,3–7,3 мг/дм³. Подібно до заліза, силіцій як біогенний елемент також споживається деякими гідробіонтами, зокрема діатомовими водоростями в період їхнього інтенсивного розвитку, тому достатньо чітко виражені сезонні коливання його вмісту (рис. 4).

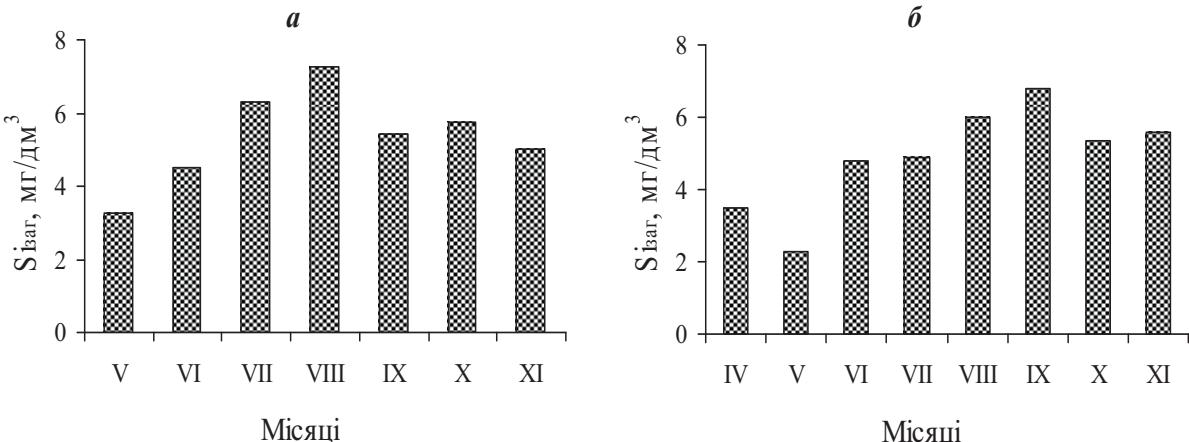


Рис. 4. Загальна концентрація силіцію у воді р. Гірський Тікіч на різних її ділянках

Так, мінімальні концентрації силіцію відмічались весною, із поступовим їхнім зростанням в літній період. Восени також слід було б очікувати збільшення концентрації силіцію, однак цього не спостерігалося. Навпаки, на ділянці річки в межах смт Буки, починаючи з вересня, і на ділянці річки в межах с. Чорна Кам'янка, починаючи з жовтня, концентрація розчинного силіцію ($Si_{\text{розч}}$) помітно знижувалась, досягаючи в листопаді відповідно показників 2,8 і 4,3 мг/дм³. Така картина зумовлена, очевидно, другим піком розвитку діатомових водоростей, оскільки подібне явище описане в літературі [5].

Співвідношення розчинної і завислої форм металів та силіцію. Нижче (таблиця) наведено дані щодо співвідношення розчинної і завислої форм металів та силіцію у воді Гірського Тікича. Можна пересвідчитися, що переважна частина Al(III) та Fe(III) знаходилася у складі завислих речовин, що є характерною ознакою їхньої міграції у річкових водах у завислому стані [2, 4, 6, 10]. Частка Al(III) у складі зависліс досягала в середньому 70,7 та 64,6 % відповідно на ділянках річки в межах снт Буки і с. Чорна Кам'янка. Аналогічні показники Fe(III) у складі зависліс становили 67,6 та 62,4 %. Водночас, основна маса Cu(II), на відміну від Al(III) і Fe(III), знаходилася в розчиненому стані, а частка завислої форми не перевищувала в середньому 9,0 і 8,4 %. Зазвичай, це характерно для Cu(II). Тим більше, якщо врахувати ту обставину, що вміст завислих речовин у воді Гірського Тікича в період досліджень був порівняно невисоким (2,7–23,9 мг/дм³).

Необхідно також зазначити, що тісний кореляційний зв'язок між масою зависліс і вмістом у ній Al(III) і Fe(III) (коєфіцієнт кореляції відповідно 0,8 і 0,7) був наявний лише на ділянці річки в межах снт Буки. Зумовлено це тим, що серед завислих речовин домінувала, напевно, мінеральна складова, оскільки вона характерна для річкових вод. Водночас, для Юрпільського водосховища такого зв'язку не було, бо в зависліс переважала органічна складова за рахунок біомаси водоростей.

Домінуючою формою міграції силіцію у воді р. Гірський Тікич була розчинна. Її частка, за середніми значеннями, становила 78,3 і 86,8 % відповідно на ділянках річки в околицях снт Буки і с. Чорна Кам'янка. Слід зазначити, що в червні та листопаді на ділянці річки в межах снт Буки зі зниженням концентрації і відповідно частки Si_{розч} було помітним одночасне зростання як абсолютної, так і відносної концентрації завислого силіцію (Si_{завис}). Це підтверджує, з одного боку, важливу роль силіцію у розвитку діатомових водоростей, а з іншого – участь останніх у переході однієї його форми в іншу, тобто розчинної у завислі.

В існуванні кореляційного зв'язку між вмістом силіцію у складі завислих речовин і їхньою масою важливу роль відіграє не лише маса, але й природа зависліс. За результатами натурних досліджень, як і у випадку з Al(III) і Fe(III), встановлено існування кореляційного зв'язку між вище зазначеними показниками лише для незарегульованої ділянки річки (снт Буки), де коєфіцієнт кореляції становив 0,7 при рівні значимості 0,05. На ділянці річки в межах с. Чорна Кам'янка, що є частиною Юрпільського водосховища, кореляційний зв'язок був відсутній. Зумовлено це, очевидно, природою зависліс, яка у першому випадку була представлена переважно мінеральними силіційвмісними частинками або ж діатомовими водоростями, що є джерелом біогенного кремнезему, а у другому – органічною складовою за рахунок домінування інших представників фітопланктону, які не так активно засвоюють силіцій, як діатомові водорости.

Розподіл металів між органічними сполуками з різним знаком заряду. В окремі періоди досліджень значну частину Al(III) і Fe(III) було виявлено у розчиненому стані (див. табл.), що зумовлено їхнім активним зв'язуванням у комплекси за участю POP. А Cu(II), як вже зазначалось, майже повністю було виявлено у розчинній формі, що також пов'язано з комплексоутворенням [9]. Аналіз фракцій (груп) органічних сполук після розділення POP на колонках з целюлозними іонітами на вміст у них досліджуваних металів показав, що більша частина останніх була представлена аніонними комплексами (рис. 5).

Таблиця. Концентрація і співвідношення завислих та розчинної форм металів і сипліці у воді р. Гірський Тікич

Дати відбору проб	Станції відбору проб	Маса зависії Mг/Дм ³	Al _{заб} Mкг/Дм ³	Al _{розч} % Al _{зар}	Fe _{заб} Mкг/Дм ³	Fe _{розч} % Fe _{зар}	Cu _{заб} Mкг/Дм ³	Cu _{розч} % Cu _{зар}	Mn _{заб} Mкг/Дм ³	Mn _{розч} % Mn _{зар}	Si _{заб} Mкг/Дм ³	Si _{розч} % Si _{зар}
08.04	а	×	×	×	46,6	44,6	84,0	12,0	16,0	1,1	3,2	33,2
	б	16,4	57,8	57,8	46,6	63,2	83,0	8,7	17,0	2,1	29,2	5,1
02.05	а	2,7	64,5	64,5	16,6	20,5	42,6	83,0	17,0	2,1	29,2	0,2
	б	5,4	64,2	64,2	25,0	28,0	65,3	73,3	23,8	26,7	1,5	13,8
10.06	а	11,4	109,0	109,0	112,0	50,7	103,0	71,9	40,3	28,1	1,5	10,1
	б	23,9	125,0	125,0	122,0	49,4	95,0	74,3	32,9	25,7	1,6	9,7
01.07	а	8,2	57,0	57,0	24,4	30,0	117,8	68,2	55,0	31,8	0,6	2,0
	б	15,2	67,6	67,6	35,5	34,4	119,2	63,1	69,8	36,9	0,8	1,4
30.08	а	8,0	65,0	65,0	72,4	52,7	277,2	61,0	177,0	39,0	1,2	12,0
	б	16,5	22,4	22,4	57,3	71,9	197,4	49,2	204,0	50,8	3,1	6,9
30.09	а	11,2	122,0	122,0	86,7	41,5	317,3	43,8	407,0	56,2	3,1	6,2
	б	13,0	89,7	89,7	39,8	30,7	191,0	45,3	231,0	54,7	1,6	4,8
21.10	а	8,4	223,0	223,0	11,3	4,8	214,4	59,1	148,6	40,9	0,3	1,9
	б	7,7	130,2	130,2	22,3	14,6	169,6	66,9	83,9	33,1	0,8	7,3
11.11	а	12,9	118,3	118,3	6,5	5,2	210,3	86,4	33,1	13,6	0,3	1,9
	б	10,2	121,7	121,7	12,9	9,6	166,3	43,3	218,2	56,7	2,2	8,7

Примітка: а – смт Буки, б – с. Чорна Кам'янка; х – визначення не проводилися

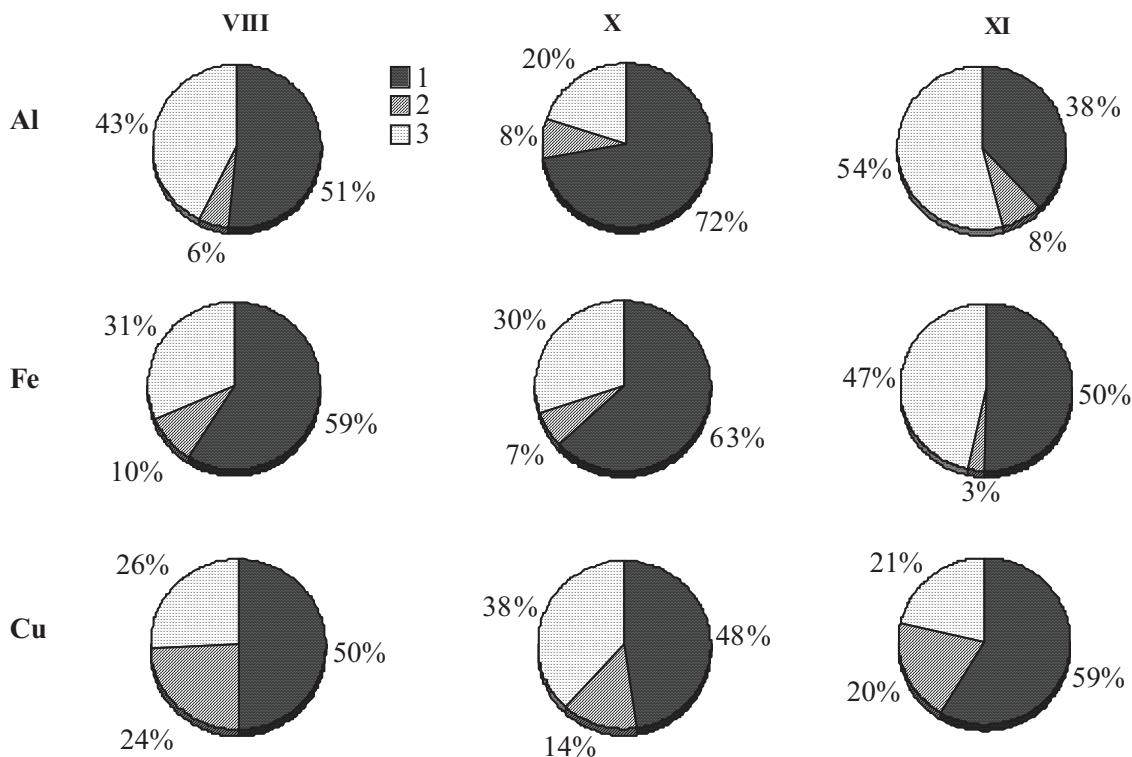


Рис. 5. Частка Al, Fe та Cu (у % $M_{\text{розч}}$) у складі сполук з різним знаком заряду у воді р. Гірський Тікич (с. Чорна Кам'янка) у серпні, жовтні та листопаді:

1 – аніонні комплексні сполуки з ГР, 2 – вільні іони та позитивно заряджені гідроксокомплекси і органічні комплекси з БПР, 3 – нейтральні комплекси з вуглеводами. $M_{\text{розч}}$ – загальний вміст розчинної форми кожного з металів.

Частка Al(III) у їхньому складі становила 38,0–72,0 %, Fe(III) – 50,0–63,0 %, Cu(II) – 48,0–59,0 %. Отже, можна стверджувати, що ГР як домінуюча складова POP у воді Гірського Тікича відіграють першочергову роль у зв'язуванні йонів металів у комплекси. Це характерно також для більшості поверхневих водних об'єктів України [9]. Однак значну частку серед комплексних сполук займають також нейтральні комплекси металів, що утворюються за участю вуглеводів. У складі таких комплексів виявлено від 20,0 до 54,0 % $Al_{\text{розч}}$, 30,0–47,0 % $Fe_{\text{розч}}$ та 21,0–38,0 % $Cu_{\text{розч}}$. Можна припустити, що вуглеводи посідають друге місце серед POP, що зумовлено розвитком фітопланкtonу та вищої водяної рослинності як важливого джерела їхнього продукування [14]. Частка Al(III) і Fe(III) у складі катіонних комплексів була незначною (6,0–8,0 та 3,0–10,0 % відповідно). В той же час, позитивно заряджені сполуки Cu(II) – це переважно “вільні” іони Cu^{2+} та гідроксокомплекси, що визначаються безпосередньо у фільтрованій природній воді хемілюмінесцентним методом без попередньої її пробопідготовки. Хоча не слід виключати можливість утворення катіонних комплексів Cu(II) за участю БПР.

Розподіл сполук силіцію за знаком заряду. Як показали результати досліджень, переважну частину $Si_{\text{розч}}$ становила його нейтральна фракція. Її частка знаходилась в межах 96,8–98,7 %. Це свідчить про домінування у воді досліджуваного водного об'єкта мономерно-димерної форми силікатної кислоти, яка має нейтральний знак заряду. Частка $Si_{\text{розч}}$ в аніонній фракції становила лише 1,3–3,0 %. Отже, це дає підставу стверджувати, що утворення силіційорганічних сполук за участю ГР маловірогідне. Навіть у висококольорових водах річок басейну Прип'яті такі сполуки були виявлені нами в незначних концентраціях.

Особливості молекулярно-масового розподілу ГР, комплексів металів і сполук силіцію. Молекулярна маса речовин значною мірою впливає на їхню біодоступність. Вважається, що крізь біологічну мембрани можуть проникати речовини з меншою молекулярною масою, тоді як високомолекулярні не здатні до такого проникнення [19]. По цій причині вони вважаються індиферентними. Оскільки з'ясувалось, що найбільша частка металів знаходилася у складі комплексів з ГР, важливо було встановити співвідношення як різних за молекулярною масою фракцій ГР, так і комплексів металів з ними. Результати проведених досліджень показали, що переважну частину ГР складали саме фракції з високою молекулярною масою – 20,0–5,0 кДа (рис. 6, а). Їхня частка досягала 63,0–78,0 %. Домінування цієї фракції ГР серед інших істотним чином вплинуло і на величину середньомасової молекулярної маси (M_w) нерозділених ГР, яка, за результатами спектрофотометричних вимірювань, становила 6,4–10,2 кДа.

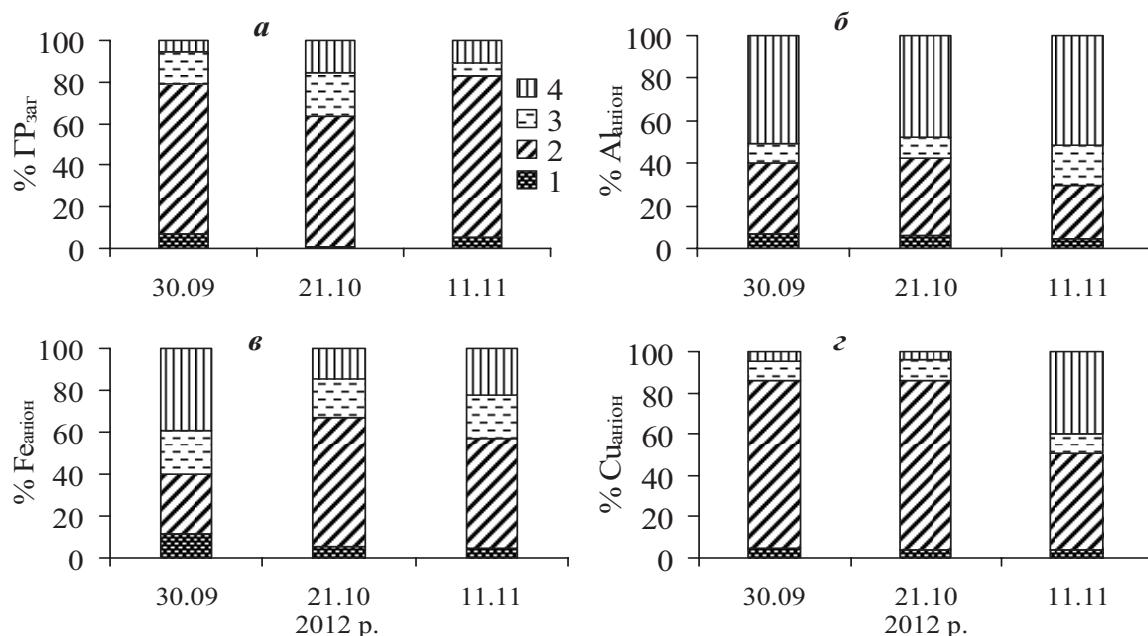


Рис. 6. Співвідношення різних за молекулярною масою фракцій ГР (а) у % до ГР_{заг} та аніонних комплексних сполук Al (б), Fe (в) і Cu (г) у % до M_{аніон} у воді
р. Гірський Тікич (с. Чорна Кам'янка).

1, 2, 3, 4 – фракції ГР та комплекси металів з молекулярною масою відповідно > 20,0, 20,0–5,0, 2,0–1,0 та < 1,0 кДа. ГР_{заг} – загальна концентрація ГР (мг/дм³), M_{аніон} – загальна концентрація кожного з металів (мкг/дм³) у складі аніонної фракції РОР.

Молекулярно-масовий розподіл комплексних сполук досліджуваних металів з ГР (аніонні комплекси) характеризується деякими відмінностями. Так, переважну частину Al(III) було знайдено у складі фракцій ГР з молекулярною масою 2,0–1,0 та < 1,0 кДа. Отже, частка аніонних комплексів Al(III) з відносно невисокою молекулярною масою становила від 57,0 до 70,0% (рис. 6, б). У складі високомолекулярних фракцій ГР було виявлено від 40,0 до 67,0% (в середньому 55,0%) зв'язаного Fe(III), що свідчить про приблизно однакову участь у комплексутворенні фракцій ГР як з більшою, так і з меншою молекулярною масою (рис. 6, в).

Зв'язування іонів Cu(II) в комплекси з ГР відбувалося переважно за участю їхніх високомолекулярних фракцій. Частка Cu(II) у складі аніонних комплексів з молекулярною масою > 20,0 та 20,0–5,0 кДа досягала 51,0–86,0% (рис. 6, г).

У складі нейтральної фракції $Si_{\text{розч}}$ був на 91,2–99,0% представлений низькомолекулярними сполуками, молекулярна маса яких не перевищувала 0,2 кДа.

Згідно результатів досліджень молекулярно-масового розподілу сполук силіцію в аніонній фракції з'ясовано, що сполуки з молекулярною масою <0,2 кДа у її складі – це аніони силікатної кислоти, а з молекулярною масою >0,2 кДа, ймовірно, силіційорганічні сполуки. Частка останніх становила 27,0–42,6% $Si_{\text{аніон}}$.

Висновки. Незважаючи на те, що р. Гірський Тікіч протікає по території лісостепової зони, ГР у її воді – невід'ємна та найпоширеніша складова РОР. Їхня концентрація виявилася доволі значною (12,2–22,0 мг/дм³) як для річкових вод зазначеної зони, що пояснюється не лише надходженням цих органічних кислот з поверхні водозбору, але й утворенням гумусу в самих водосховищах та ставках, що були споруджені на річці у різні роки. Сезонні зміни концентрації ГР характеризуються її збільшенням восени, що чітко проявилося для Юрпільського водосховища. У складі ГР домінують ФК, а частка ГК не перевищує 20 %. Таке співвідношення ФК і ГК характерне для річкових вод з невисокими показниками кольоровості. Серед різних фракцій ГР переважає високомолекулярна з молекулярною масою 20,0–5,0 кДа (63,0–78,0 %). Середньомасова молекулярна маса (M_w) нерозділених ГР як високомолекулярних сполук змінюється в межах 6,4–10,2 кДа. Концентрація Al(III), Fe(III), Cu(II) і силіцію у воді Гірського Тікіча в період досліджень становила відповідно 79,7–234,0, 51,3–724,0, 7,2–58,7 мкг/дм³ та 2,3–7,3 мг/дм³. Для перших двох хімічних елементів характерна міграція переважно у складі завислих речовин, тоді як для Cu(II) і силіцію – у розчиненому стані. Домінування завислої форми Al(III) зумовлене входженням його до складу мінеральної зависі. Міграція у завислому стані Fe(III) пов'язана не лише з адсорбцією його сполук на поверхні завислих частинок, але й із засвоюванням гідробіонтами у процесі їхнього розвитку, зокрема фітопланктоном. Це стосується також і силіцію, оскільки за інтенсивного розвитку діатомових водоростей знижується концентрація $Si_{\text{розч}}$ з одночасним зростанням його вмісту у завислій формі. Розподіл досліджуваних металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи характеризується переважанням їх у складі аніонних комплексів з ГР, частка яких для Al(III), Fe(III) і Cu(II) складала відповідно 38,0–72,0, 50,0–63,0 та 48,0–59,0 %. Ці дані підтверджують визначальну роль ГР у зв'язуванні іонів металів у комплекси. Завдяки комплексоутворенню за участю ГР та знаходженням металів у складі завислих речовин відбувається зниження їхньої хімічної і біологічної активності, а з нею і потенційної токсичності, що надзвичайно важливо з позицій екологічної безпеки.

Розчинений силіцій знаходиться у воді головним чином у вигляді мономерно-димерної форми силікатної кислоти, яка має нейтральний знак заряду. Саме вона є біодоступною для гідробіонтів. Частка $Si_{\text{розч}}$ в аніонній фракції становила лише 1,3–3,0 %.

Список літератури

1. Аналітична хімія поверхневих вод / [Набиванець Б. І., Осадчий В. І., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б.] – К. : Наукова думка, 2007. – 456 с.
2. 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.
3. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ / Денисова А. И., Тимченко В. М., Нахшина Е. П. и др.; [отв. ред.. Шевченко М. А.] ; АН УССР. Ин-т гидробиологии. – К. : Наукова думка, 1989. – 216 с.
4. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В. В. Гордеев. – М. : Наука, 1983. – 160 с.
5. Денисова А. И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования / А. И. Денисова – К. : Наук. думка, 1979. – 292 с.
6. Жежеря В. А. Співіснуючі форми алюмінію у воді Кілійської дельти Дунаю / В. А. Жежеря, П. М. Линник // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2011. – Т. 1(22). – С. 119–127.
7. Линник П. М. Методичні аспекти дослідження форм знаходження силіцію у природних поверхневих водах / П. М. Линник, Т. П. Дика // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2012. – Т. 1(26). – С. 8–18.
8. Линник П. Н. Алюминий в природных водах: содержание, формы миграции, токсичность / П. Н. Линник // Гидробиол. журн. – 2007. – Т. 43, №2. – С. 80–102.
9. Существующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции / [Линник П. Н., Васильчук Т. А., Линник Р. П. и др.] // Методы и объекты

химического анализа. – 2008. – Т. 2, № 2. – С. 130–145. **10.** Линник П. Н. Алюминий в поверхностных водах Украины: содержание, формы миграции, особенности распределения среди абиотических компонентов / П. Н. Линник, В. А. Жежеря // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40, № 2. – С. 165–178. **11.** Набиванец Б. И. Кинетические методы анализа природных вод / Набиванец Б. И., Линник П. Н., Калабина Л. В. – К. : Наук. думка, 1981. – 140 с. **12.** Національний атлас України / Гол. ред. Л.Г. Руденко. – К. : ДНВП "Картографія", 2008. – 440 с. **13.** Савранский Л. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуролом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ / Л. И. Савранский, О. Ю. Наджафова // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1613–1617. **14.** Сакевич О. Й. Алелопатія в гідроекосистемах / О. Й. Сакевич, О. М. Ксенко ; НАН України, Ін-т гідробіології. – К. : Логос, 2008. – 342 с. **15.** Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод / Сироткина И. С., Варшал Г. М., Лурье Ю. Ю. и др. // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 8. – С. 1626–1633. **16.** Совгіра С. В. Еколо-географічні та біологічні дослідження басейну річки Греський Тікіч / Совгіра С. В., Гончаренко Г. Є., Лаврик О. Д. // http://www.rusnauka.com/25_SSN_2009/Geographia/51458.doc.htm. **17.** Справочник по водным ресурсам / Под ред. Б. И. Стрельца. – К. : Урожай, 1987. – 304 с. **18.** Aquatic ecosystems : interactivity of dissolved organic matter / Ed. by Stuart E. G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh. – San Diego : Academic Press, 2003. – 512 p. **19.** Humic substances : Nature's most versatile materials // Edited by E. A. Ghabbour and G. Davies. – NY : Taylor and Francis Inc., 2005. – 252 p. **20.** Tipping E. Cation binding by humic substances / E. Tipping. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 434 p.

Гідрохімічні аспекти дослідження річки Греський Тікіч

Линник П.М., Жежеря В.А., Линник Р.П., Дика Т.П.

Розглянуто результати досліджень вмісту гумусових речовин, Al(III), Fe(III), Cu(II) і силіцію та їхніх форм знаходження у воді р. Греський Тікіч. Концентрація гумусових речовин знаходилась в межах 12,2–22,0 мкг/дм³ і досягала максимальних значень восени. У складі гумусових речовин домінували фульвокислоти, а частка гумінових кислот не перевищувала 20 %. Фракція гумусових речовин з молекулярною масою 20,0–5,0 кДа домінуала, а її частка становила 63–78 %. Загальна концентрація Al(III), Fe(III), Cu(II) і силіцію у воді Греського Тікіча становила відповідно 79,7–234,0, 51,3–724,0, 7,2–58,7 мкг/дм³ і 2,3–7,3 мг/дм³. Встановлено, що Fe(III) і Al(III) мігрують переважно у завислій формі, тоді як купрум і силіцій – головним чином у розчиненому стані. Відносний вміст Al(III), Fe(III) і Cu(II) у складі комплексів з розчиненими органічними речовинами (РОВ) аніонної природи становив відповідно 38,0–72,0, 50,0–63,0 і 48,0–59,0 %. Частка розчиненого Al(III), Fe(III) та Cu(II) у складі нейтральних комплексів досягала відповідно 20–54, 30–47 і 21–38 %. З'ясовано, що у досліджуваній воді розчинена форма Cu(II) була представлена також позитивно зарядженими іонами та гідроксокомплексами, частка яких не перевищувала 24 %. Серед комплексних сполук Al(III), Fe(III) і Cu(II) з РОВ аніонної природи домінують комплекси з молекулярною масою відповідно ≤ 2,0 і >5,0 кДа. Серед розчинених сполук силіцію переважає нейтральна фракція (96,8–98,7% Si_{роз}). У її складі домінують сполуки з молекулярною масою <0,2 кДа, частка яких досягає 91,2–99,0% Si_{нейтр}.

Ключові слова: гумусові речовини; алюміній; ферум; купрум; силіцій; форми знаходження; р. Греський Тікач.

Гидрохимические аспекты исследования реки Горный Тикич

Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П., Дикая Т.П.

Рассмотрены результаты исследований содержания гумусовых веществ, Al(III), Fe(III), Cu(II) и кремния и форм их нахождения в воде р. Горный Тикич. Концентрация гумусовых веществ находилась в пределах 12,2–22,0 мкг/дм³ и достигала максимальных значений осенью. В составе гумусовых веществ доминировали фульвокислоты, а доля гуминовых кислот не превышала 20 %. Фракция гумусовых веществ с молекулярной массой 20,0–5,0 кДа доминировала, а ее относительное содержание составляло 63–78 %. Общая концентрация Al(III), Fe(III), Cu(II) и кремния в воде Горного Тикича находилась в пределах соответственно 79,7–234,0, 51,3–724,0, 7,2–58,7 мкг/дм³ и 2,3–7,3 мг/дм³. Установлено, что Fe(III) и Al(III) мигрируют преимущественно во взвешенной форме, тогда как медь и кремний – главным образом в растворенном состоянии. Относительное содержание Al(III), Fe(III) и Cu(II) в составе комплексов с растворенными органическими веществами (РОВ) анионной природы составляло соответственно 38–72, 50–63 и 48–59 %. Доля растворенного Al(III), Fe(III) и Cu(II) в составе нейтральных комплексов достигала соответственно 20–54, 30–47 и 21–38 %. Установлено, что в исследуемой воде растворена форма Cu(II) была представлена также положительно заряженными ионами и гидроксокомплексами, доля которых не превышала 24 %. Среди комплексных соединений Al(III), Fe(III) и Cu(II) с РОВ анионной природы доминируют комплексы с молекулярной массой соответственно ≤ 2,0 и >5,0 кДа. Среди растворенных соединений кремния преобладала нейтральная фракция (96,8–98,7% Si_{раст}). В ее составе доминируют соединения с молекулярной массой <0,2 кДа, на долю которых приходится 91,2–99,0% Si_{нейтр}.

Ключевые слова: гумусовые вещества; алюминий; железо; медь; кремний; формы нахождения; р. Горный Тики.

Hydrochemical aspects of the study of the Girs'kiy Tikich River

Linnik P.M., Zhezherya V.A., Linnik R.P., Dyka T.P.

Results of investigation of the content humic substances, Al(III), Fe(III), Cu(II) and silicon and their coexisting forms in water of the Girs'kiy Tikich River are considered. The concentration of humic substances was 12,2–22,0 mg/dm³ and reaches a maximum in the autumn. In the composition of humic substances fulvic acids are dominated and the relative content of humic acids were less than 20 %. Fraction of humic substances with a molecular weight 20,0–5,0 kDa is dominated, and its relative content was 63–78 %. The total concentration of Al(III), Fe(III), Cu(II) and silicon in water of the Girs'kiy Tikich River reaches 79,7–234,0, 51,3–724,0, 7,2–58,7 µg/dm³ and 2,3–7,3 mg/dm³ respectively. It is established that Fe(III) and Al(III) migrate mainly in composition of the suspended substances, whereas Cu(II) and silicon migrate mainly in the dissolved state. The relative content of the Al(III), Fe(III) and Cu(II) complexes with dissolved organic matter (DOM) of the anionic nature was 38–72, 50–63 and 48–59 % respectively. Share of the Al(III), Fe(III) and Cu(II) complexes with DOM of the neutral nature was 20–54, 30–47 and 21–38% respectively. It was established that in the studied water dissolved form of Cu(II) was also presented to the positively charged ions and hydroxocomplexes, its share did not exceed 24 %. Among the Al(III), Fe(III) and Cu(II) complexes with DOM of the anionic nature, the fraction with molecular weight $\leq 2,0$ and $> 5,0$ kDa are dominated respectively. Among silicon compounds the neutral fraction is dominated (96,8–98,7% Si_{diss}). The share of neutral fraction compounds with molecular weight $< 0,2$ kDa is 91,2–99,0% Si_{neutr}.

Keywords: humic substances; aluminium; iron; copper; silicon; coexisting forms; Girs'kiy Tikich River.

Надійшла до редколегії 29.06.2013

УДК [556.114.2+556.535] (1-21)

Николаєв А. М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

РЕЖИМ РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ МАЛИХ РІЧОК МІСТА ЧЕРНІВЦІ

Ключові слова: розчинений кисень; гідрологічні сезони; температура води; перманганатна окиснюваність

Вступ. Кисневий режим водотоків є одним з найважливіших чинників, які визначають інтенсивність процесів самоочищення і формування біологічної продукції водних екосистем. Хімічне і теплове забруднення спричиняють виникнення дефіциту розчиненого кисню, внаслідок його споживання на біохімічне і хімічне окиснення органічної речовини, здебільшого – алохтонного походження, результатом чого є прогресуюче погіршення якості річкових вод. Малі річки урбанізованої території зазнають найвищого антропогенного впливу, рівень якого часто перевищує здатність річок до самовідновлення, їх води забруднюються більше, ніж води середніх і великих річок.

Аналіз попередніх досліджень. Екологічний стан малих річок урбанізованої території постійно привертає увагу дослідників, які відзначають такі основні наслідки антропогенного впливу, як високі рівні хімічного і теплового забруднення вод і донних відкладів, докорінні зміни їх гідрологічного і гідрохімічного режимів. Режим розчинених газів малих річок і водойм, в основному – розчиненого кисню, зазвичай розглядається, як один з показників їх екологічного стану [1-3, 5-10].

Метою роботи є встановлення основних рис режиму розчиненого кисню малих річок урбанізованої території з різним рівнем антропогенного навантаження на площа водозбору.

Методика досліджень. Оскільки на малих річках Чернівців до початку інтенсивного антропогенного втручання гідрологічні та гідрохімічні спостереження не проводились, природний режим розчиненого кисню був встановленим за методом гідрологічної аналогії. В якості природного аналогу обрана річка Дерелуй,

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2013. – Т.3(30)