

КРЕМНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ УКРАИНЫ

Т.П. Жежеря, П.Н. Линник

Институт гидробиологии Национальной академии наук Украины, г. Киев

Введение

Важными компонентами природных поверхностных вод являются биогенные вещества – соединения азота, фосфора, железа, а также кремния. Кремний – один из наиболее распространенных химических элементов, находящихся в природе. В составе земной коры он занимает второе место после кислорода (соответственно 47,0 и 29,5%) [19]. Выраженное сродство к кислороду, а также образование с ним прочных химических связей не позволяют кремнию находиться в природе в свободном состоянии. Наоборот, в природных условиях он является составляющей частью огромного количества кремнийсодержащих минералов: силикатов, алюмосиликатов, кремнезема и его модификаций [20]. Поэтому достаточно большая распространенность кремния в составе горных пород и минералов – это определяющий фактор, способствующий постоянному нахождению его соединений в природных водах, в том числе и поверхностных. Однако, благодаря слабой растворимости кремнийсодержащих минералов, этот химический элемент характеризуется низкой миграционной подвижностью и является слабым водным мигрантом [19]. Так, содержание кремния в поверхностных водах варьирует от следовых количеств до нескольких десятков миллиграммов в 1 дм³ [13, 33]. В составе веществ, выносимых в Мировой океан с континентальным стоком, массовая доля кремния составляет 11,6% [21].

В соответствии с результатами многочисленных исследований, в поверхностных водах выделяют растворенную (ионную и молекулярную), связанную с растворенными органическими веществами (РОВ), коллоидную (полимерную), адсорбционную и взвешенную формы кремния. Растворенная форма может быть представлена в виде нейтральных молекул кремниевой кислоты (H_4SiO_4) или в ионной форме ($H_3SiO_4^-$), соотношение между которыми определяется pH водной среды [21]. Образованию коллоидного (полимерного) кремния способствуют возрастание его концентрации, снижение температуры и pH воды. Мелкодисперсные частицы минералов и горных пород, а также живые и отмершие планктонные кремнийсодержащие организмы представляют собою взвешенную форму кремния. Кроме того, кремний может находиться еще в одной форме – адсорбционной, образующейся в результате его адсорбции на поверхности твердых частиц, содержащих катионы кальция, магния, железа, алюминия и т. п. [2, 21].

Обогащение поверхностных вод соединениями кремния происходит, главным образом, благодаря химическому и биологическому выветриванию с

последующим растворением кремнийсодержащих минералов. Кроме того, соединения кремния могут поступать из донных отложений водных объектов, с водосборной площади в результате отмирания и разложения остатков наземных и водных растений, способных концентрировать кремний, – хвойных, злаковых, осоковых растений, хвощей, диатомовых водорослей и т. п. Дополнительными источниками кремния могут быть атмосферные осадки, бытовые стоки в результате использования синтетических моющих средств, содержащих силикаты, а также сточные воды промышленных предприятий, изготавливающих силикатные материалы [14].

Отнесение кремния к биогенным элементам связано в первую очередь с тем, что он необходим для большого количества растений и животных, а также человека. Среди гидробионтов он особенно важен для жизнедеятельности диатомовых водорослей – основных организмов-концентраторов кремния, которые используют его для построения своих кремнеземных оболочек (панцирей) [31, 33]. Согласно литературным источникам, в составе клеток диатомей примерно 95% кремнезема сконцентрировано именно в створках панцирей [5].

Для человека суточная потребность в кремнии составляет 20–30 мг, часть из которой он получает с продуктами питания, а часть – с питьевой водой. С биологической точки зрения роль кремния для человеческого организма заключается в том, что он предотвращает преждевременное старение и особенно необходим для роста волос, нормального функционирования кожи, хрящевой ткани и стенок больших сосудов [5]. В питьевой воде концентрация кремния не должна превышать 10,0 мг/дм³ [12].

Установлена также способность соединений кремния к детоксикации Al(III) в поверхностных водах [28, 30, 33] благодаря образованию гидроксоалюмосиликатных комплексов. При этом уменьшается биодоступность этого металла и, соответственно, токсическое его влияние на живые организмы. В частности, зарубежными исследователями выявлено, что гибель рыб в результате острого токсического влияния Al(III) можно устранить благодаря наличию в водной среде кремниевой кислоты. Известно также, что повышенное содержание алюминия в воде имеет весьма негативные последствия и для человеческого организма. Он может быть одним из факторов возникновения тяжелого заболевания – болезни Альцгеймера. Особенно увеличивается риск этого заболевания при низких значениях pH воды и при пониженном содержании растворенного кремния [26, 27, 29, 32, 34].

В связи с выше изложенным, целью настоящей работы было исследование сосуществующих форм кремния в поверхностных водных объектах Украины как важной составляющей при выяснении основных путей его миграции и распределения среди абиотических и биотических компонентов водных экосистем, а также при оценке его доступности для живых организмов.

Материалы и методы исследования

Исследованиями были охвачены верхний (заливы Собачье Гырло и Оболюнь, русловая часть возле Московского моста, г. Киев) и средний (в пределах г. Ржищева) участки Каневского водохранилища, р. Тетерев (с. Дениши и с. Перлявка, Житомирская обл.), р. Десна (устье, с. Хотяновка), р. Рось (среднее Белощерковское водохранилище), р. Серет (пгт Большая Березовица, Тернопольская обл.), р. Тиса (г. Хуст и пгт Солотвино, Закарпатская обл.), р. Горный Тикич (пгт Буки и с. Черная Каменка, Черкасская обл.), рукава Килийской дельты Дуная (Одесская обл.), р. Припять, а также ее притоки – реки Стоход и Цир, озера системы Опечень (Минское, Луговое, Богатырское, Андреевское, Кирилловское и Иорданское), оз. Вербное (г. Киев, жилой массив Оболюнь), реки Лыбедь и Сырец (г. Киев).

Пробы воды в исследуемых водных объектах отбирались на протяжении 2011–2015 гг. с поверхностного (~ 0,5 м) и придонного (~ 0,3–0,5 м от дна) горизонтов с помощью батометра Рутнера или модифицированного батометра-бутылки [17] в пластиковые емкости. Взвешенные вещества отделяли от растворенных методом мембранной фильтрации свежееотобранных проб воды объемом 1,0–1,5 дм³ под давлением до 2 атм, которое создавалось с помощью установки УК 40–2М. При фильтрации использовали мембранные фильтры “Synpro” (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Содержание взвешенных веществ находили по разнице между массой фильтра со взвесью, высушенного при комнатной температуре до постоянной массы, и массой фильтра, взвешенного до фильтрации. Результаты исследования видового разнообразия фитопланктона, его численности и биомассы предоставлены младшим научным сотрудником отдела общей и санитарной гидробиологии Института гидробиологии НАНУ Задорожной А.М.

Концентрацию кремния в воде и в составе взвешенных веществ, а также растворенного кремния во фракциях после разделения на ионообменных и гель-хроматографической колонках определяли фотометрическим методом в виде восстановленной формы кремниймолибденовой геторополикислоты с использованием метол-сульфитной смеси [1].

Для определения содержания кремния в составе взвешенных веществ использовали их двухступенчатую обработку [18]. Последняя предусматривает использование “мокрого сжигания” фильтра со взвешенными веществами в смеси концентрированных

азотной и серной кислот градации “х. ч” и последующей обработки неразложившегося остатка взвеси в стальном автоклаве с тефлоновым тиглем-вставкой в сильнощелочном растворе в течение 5 час при температуре 230°C.

Возможность нахождения кремния в составе кремнийсодержащих органических веществ устанавливали после фотохимической деструкции POB [16].

С помощью ионообменной хроматографии проводили разделение растворенных соединений кремния по знаку заряда [16]. Для этого фильтрат природной воды объемом 1,0–1,5 дм³ последовательно пропускали через пластиковые колонки, заполненные целлюлозными ионитами – диэтиламиноэтилцеллюлозой (ДЭАЭ-целлюлозой) и карбоксиметилцеллюлозой (КМ-целлюлозой). В результате разделения получали три фракции, различающиеся по знаку заряда: анионная, катионная и нейтральная.

Молекулярно-массовое распределение растворенных соединений кремния в составе нейтральной и анионной фракций исследовали методом гель-хроматографии. Для этого использовали стеклянную колонку, заполненную TSK-гелем Тоуорегл HW-40F (Япония). Колонка предварительно была откалибрована с помощью полиэтиленгликолей (ПЭГ), имеющих различную молекулярную массу (0,6; 1,0 и 2,0 кДа) и глюкозы (0,18 кДа). Концентрация ПЭГ составляла 2,0 мг/см³, а глюкозы – 0,5 мг/см³.

Концентраты нейтральной или анионной фракций кремния объемом 5,0 см³ пропускали через колонку с гелем со скоростью $\approx 1,0$ см³/мин. В качестве элюента использовали раствор азотнокислого калия (KNO_3 , 0,05 моль/дм³). После свободного объема колонки ($V_0 = 89$ см³) с помощью коллектора DOMBIFRAC D-002 (Украина) собирали последовательно 16 фракций по 10 см³ каждая. Концентрацию кремния в каждой из полученных фракций находили фотометрически.

Результаты исследований и их обсуждение

Согласно литературным источникам, концентрация растворенного кремния в водных объектах Украины изменяется от 0 до 13,3 мг/дм³ (табл. 1). Анализ литературных данных по содержанию кремния в поверхностных водных объектах свидетельствует о том, что эти исследования были направлены в основном на выявление общей его концентрации и ее сезонных изменений.

Особенности распределения растворенной и взвешенной форм кремния в воде исследуемых водных объектов

Результаты проведенных нами исследований показали, что общее содержание кремния ($\text{Si}_{\text{общ}}$) в воде исследуемых водных объектов варьировало от 0,1 до 40,4 мг/дм³ (табл. 2). Такой широкий диапазон колебания концентрации кремния обусловлен, прежде всего, различным гидрологическим режимом, гидрофизическими характеристиками и гидрохимическим составом воды исследуемых водных объектов. Важное

Таблица 1

Содержание кремния в поверхностных водных объектах Украины согласно литературным источникам

№№ п/п	Объекты исследования	Si _{общ} , мг/дм ³	Литературные источники	№№ п/п	Объекты исследования	Si _{общ} , мг/дм ³	Литературные источники
1	Верхний Днепр до зарегулирования	2,5–10,5	[10]	18	Каневское водохранилище	0,4–9,7	[6]
				19	Кременчугское водохранилище	0,1–12,3	[6]
2	Реки бассейна Днепра	0,9–7,5	[9]	20	Днепродзержинское водохранилище	1,0–9,4	[6]
3	Нижний участок р. Днестр	1,4–7,3	[7]				
4	Реки бассейна Днестра	2,3–5,5	[9]	21	Запорожское водохранилище	0,4–8,9	[6]
5	Реки бассейна Северского Донца	3,4–7,8	[9]	22	Каховское водохранилище	1,1–5,6	[6]
				23	Нижний Днепр до зарегулирования	1,0–10,0	[10]
6	Реки бассейна Южного Буга	3,2–5,9	[9]	24	Северный район Днестровского лимана	1,3–7,1	[7]
7	р. Дунай в пределах Украины	0,2–11,1	[6]				
8	Реки бассейна Дуная	2,0–5,7	[9]	25	Южный район Днестровского лимана	0,5–7,1	[7]
9	оз. Ялпуг	1,0–9,3	[8]				
10	оз. Кугурлуй	2,0–5,4	[8]	26	Восточный район Днепровско-Бугского лимана	0,0–13,3	[11]
11	оз. Катлабух	1,9–5,5	[8]				
12	оз. Китай	1,4–8,5	[8]				
13	оз. Сафьян	2,6–6,2	[8]				
14	оз. Кагул	1,8–3,1	[8]	27	Западный район Днепровско-Бугского лимана	0,0–10,1	[11]
15	оз. Світязь	0,0–5,5	[6]				
16	Реки Приазовья	2,3–4,5	[9]	28	Бугский район Днепровско-Бугского лимана	0,0–8,5	[11]
17	Киевское водохранилище	0,5–12,7	[6, 10, 15]				

значение при этом имеет минералогический состав подстилающей поверхности [25]. Среди исследуемых водоемов и водотоков наименьшее содержание Si_{общ} было отмечено в воде оз. Вербного, а наибольшее – в рукавах Килийской дельты Дуная, причем за счет его взвешенной составляющей.

Анализируя соотношение растворенной (Si_{раств}) и взвешенной (Si_{взв}) форм кремния в воде исследованных водных объектов, можно убедиться, что для большинства из них доминирующей формой миграции является его растворенная форма. Ее доля по средним значениям варьировала от 60,7 до 97,5% Si_{общ}. Однако встречаются водные объекты, в которых наблюдается иная картина. Так, в воде рукавов Килийской дельты Дуная, наоборот, превалирует взвешенная форма кремния, относительное содержание которой составляет в среднем 87,5% Si_{общ}. Для р. Тиса, которая относится к бассейну Дуная, также характерно преобладание взвешенной формы кремния, доля которой составляет по средним значениям 66,2% Si_{общ}. В остальных исследуемых водотоках превалирует растворенная форма кремния. Ее относительное содержание варьировало от 78,9 до 98,3% Si_{общ}. Наибольшее относительное содержание Si_{раств} отмечалось в воде рек бассейна Припяти – Цир и Стоход. Уменьшение содержания Si_{взв} в воде этих рек обусловлено, прежде всего, природой их взвеси,

которая преимущественно органического характера. В воде остальных рек концентрация Si_{раств} и Si_{взв} варьировала в пределах соответственно 0,7–8,8 и 0,01–39,4 мг/дм³. Максимальным содержанием Si_{раств} характеризовался устьевый участок р. Десны, а минимальным – рукава Килийской дельты Дуная, тогда как самые высокие концентрации Si_{взв} отмечены именно в Килийской дельте Дуная, а самые низкие – в реках бассейна Припяти.

Известно, что для рек характерно повышенное содержание взвешенных веществ минеральной природы, тогда как в водных объектах с замедленным водообменом, наоборот, может доминировать взвесь органического происхождения. Это обусловлено более благоприятными условиями, которые возникают в водоемах, для активного развития гидробионтов, прежде всего, фитопланктона. Поэтому в реках указанная выше особенность способствует росту как относительного, так и абсолютного содержания Si_{взв}, так как согласно [4], увеличение концентрации Si_{взв} обусловлено повышением мутности воды, то есть общего содержания взвеси. Среди исследованных водных объектов увеличение как абсолютной концентрации, так и относительного содержания Si_{взв} благодаря увеличению массы минеральной взвеси, наблюдалось в воде рукавов Килийской дельты Дуная и р. Тисы. Это связано с тем, что вода устьевого участка Дуная в отдельные времена года

Таблица 2

Концентрация кремния и его растворенной и взвешенной форм в воде исследованных водных объектов

Объекты исследования	Гори-зонты	Si _{общ} ¹ мг/дм ³	Si _{раств}		Si _{взв}	
			мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
Каневское вдхр. (верхний участок)	пов	<u>1,2–7,0</u> 4,1	<u>1,0–6,9</u> 3,8	92,7	<u>0,04–1,0</u> 0,3	7,3
	дно	<u>2,7–7,1</u> 4,7	<u>2,4–6,6</u> 4,3	91,5	<u>0,1–1,2</u> 0,4	8,5
Каневское вдхр. (г. Ржищев)	пов	<u>3,6–6,9</u> 5,4	<u>3,0–6,8</u> 5,0	92,6	<u>0,1–1,0</u> 0,4	7,4
	дно	<u>4,8–7,9</u> 6,4	<u>3,7–7,9</u> 5,8	90,6	<u>0,04–1,1</u> 0,6	9,4
Среднее Белоцерковское вдхр.	пов	<u>1,3–5,4</u> 3,4	<u>0,8–5,3</u> 3,1	91,2	<u>0,1–0,5</u> 0,3	8,8
р. Десна	пов	<u>6,7–9,3</u> 7,6	<u>4,7–8,8</u> 6,5	85,5	<u>0,1–2,0</u> 1,1	14,5
Денишовское вдхр. (р. Те- терев)	пов	<u>1,6–7,5</u> 4,0	<u>1,5–7,4</u> 3,8	95,0	<u>0,04–0,9</u> 0,2	5,0
	дно	<u>1,6–6,7</u> 4,3	<u>1,4–6,5</u> 3,9	90,7	<u>0,2–0,9</u> 0,4	9,3
р. Серет	пов	<u>3,0–8,2</u> 5,7	<u>1,9–6,4</u> 4,5	78,9	<u>0,3–4,3</u> 1,2	21,1
р. Горный Тикич	пов	<u>2,3–7,6</u> 5,3	<u>1,5–7,1</u> 4,4	83,0	<u>0,2–2,7</u> 0,9	17,0
р. Тиса	пов	<u>4,1–12,3</u> 7,4	<u>2,4–2,7</u> 2,5	33,8	<u>1,7–9,6</u> 4,9	66,2
рукава Килийской дельты Дуная	пов	<u>2,5–40,4</u> 8,0	<u>0,7–1,4</u> 1,0	12,5	<u>1,6–39,4</u> 7,0	87,5
р. Припять	пов	<u>1,4–6,3</u> 3,9	<u>1,4–5,9</u> 3,7	94,9	<u>0,0–2,3</u> 0,2	5,1
р. Цир	пов	<u>2,9–5,6</u> 4,0	<u>2,9–5,3</u> 3,9	97,5	<u>0,03–0,3</u> 0,1	2,5
р. Стоход	пов	<u>4,7–6,8</u> 5,8	<u>4,7–6,7</u> 5,7	98,3	<u>0,03–0,1</u> 0,1	1,7
р. Лыбедь	пов	<u>6,9–11,8</u> 8,6	<u>5,8–8,3</u> 6,9	80,2	<u>0,3–5,1</u> 1,7	19,8
р. Сырец	пов	<u>9,0–9,2</u> 9,1	<u>6,5–8,3</u> 7,4	81,3	<u>0,9–2,5</u> 1,7	18,7
оз. Минское	пов	<u>0,5–2,2</u> 1,4	<u>0,0–0,4</u> 0,2	14,3	<u>0,2–2,2</u> 1,2	85,7
	дно	<u>3,5–4,4</u> 3,9	<u>3,0–3,0</u> 3,0	76,9	<u>0,5–1,4</u> 0,9	23,1
оз. Луговое	пов	<u>0,6–5,0</u> 2,8	<u>0,08–3,3</u> 1,7	60,7	<u>0,5–1,7</u> 1,1	39,3
	дно	<u>4,3–6,2</u> 5,3	<u>3,9–5,2</u> 4,6	86,8	<u>0,4–1,0</u> 0,7	13,2
оз. Богатырское	пов	<u>0,5–4,8</u> 2,7	<u>0,1–3,2</u> 1,7	63,0	<u>0,4–1,6</u> 1,0	37,0
оз. Андреевское	пов	<u>0,2–4,4</u> 2,3	<u>0,03–2,8</u> 1,4	60,9	<u>0,2–1,6</u> 0,9	39,1
	дно	<u>3,8–7,3</u> 5,6	<u>2,9–5,1</u> 4,0	71,4	<u>0,9–2,2</u> 1,6	28,6
оз. Кирилловское	пов	<u>3,2–6,4</u> 4,8	<u>2,9–4,5</u> 3,7	77,1	<u>0,3–1,9</u> 1,1	22,9
	дно	<u>5,6–7,6</u> 6,6	<u>5,3–6,4</u> 5,9	89,4	<u>0,3–1,2</u> 0,7	10,6
оз. Иорданское	пов	<u>0,2–6,5</u> 3,4	<u>0,0–5,6</u> 3,2	94,1	<u>0,1–0,9</u> 0,2	5,9
	дно	<u>4,0–8,6</u> 5,4	<u>3,6–5,8</u> 4,7	87,0	<u>0,1–2,8</u> 0,7	13,0
оз. Вербное	пов	<u>0,1–3,9</u> 1,9	<u>0,0–3,8</u> 1,7	89,5	<u>0,1–0,3</u> 0,2	10,5
	дно	<u>2,6–4,0</u> 3,4	<u>2,1–3,8</u> 3,1	91,2	<u>0,04–0,9</u> 0,3	8,8

Примечание. Над чертой – пределы концентрации, под чертой – средние значения.

отличается высокими показателями содержания взвешенных веществ – от 500 до 1500 мг/дм³, составляя в среднем 170 мг/дм³. По своему происхождению – это на 95–98% минеральная взвесь, в состав которой входит 85% ила, 7–10% глины и 5–8% мелкодисперсного песка [22, 23]. В отличие от других исследуемых водотоков, вода р. Тисы также характеризуется высокими показателями содержания взвешенных веществ, которые могут достигать 506–684 мг/дм³ [6]. Это обусловлено тем, что р. Тиса – горная река. В ней при большой скорости течения не создаются благоприятные условия для развития фитопланктона как основного компонента органической взвеси, к тому же интенсивнее происходит механическое разрушение горных пород. В результате этого в воду попадают минеральные частицы, в том числе и кремнийсодержащие, которые и составляют минеральную часть взвешенных веществ. Следовательно, можно утверждать, что максимальные концентрации взвешенного кремния характерны для

водотоков с высоким содержанием взвеси минерального происхождения.

Что же касается водоемов, то в течение исследуемого периода в воде озер и водохранилищ содержание $Si_{\text{раств}}$ и $Si_{\text{взв}}$ варьировало в пределах соответственно 0,0–7,9 и 0,04–2,8 мг/дм³. Минимальная концентрация $Si_{\text{раств}}$ наблюдалась весной в поверхностном слое воды озер Вербного и Иорданского, где она достигала аналитического нуля. Максимальное содержание $Si_{\text{раств}}$ было отмечено в придонном горизонте Каневского водохранилища (см. табл. 2). Как видно из приведенных в табл. 2 данных, для взвешенной формы кремния в исследованных водоемах характерен менее широкий интервал колебания концентрации, чем для водотоков.

Как показали результаты исследований, содержание растворенной и взвешенной форм кремния подвергается заметным сезонным колебаниям (рис. 1). Так, значительное уменьшение содержания $Si_{\text{раств}}$ наблюдается, как правило, весной.

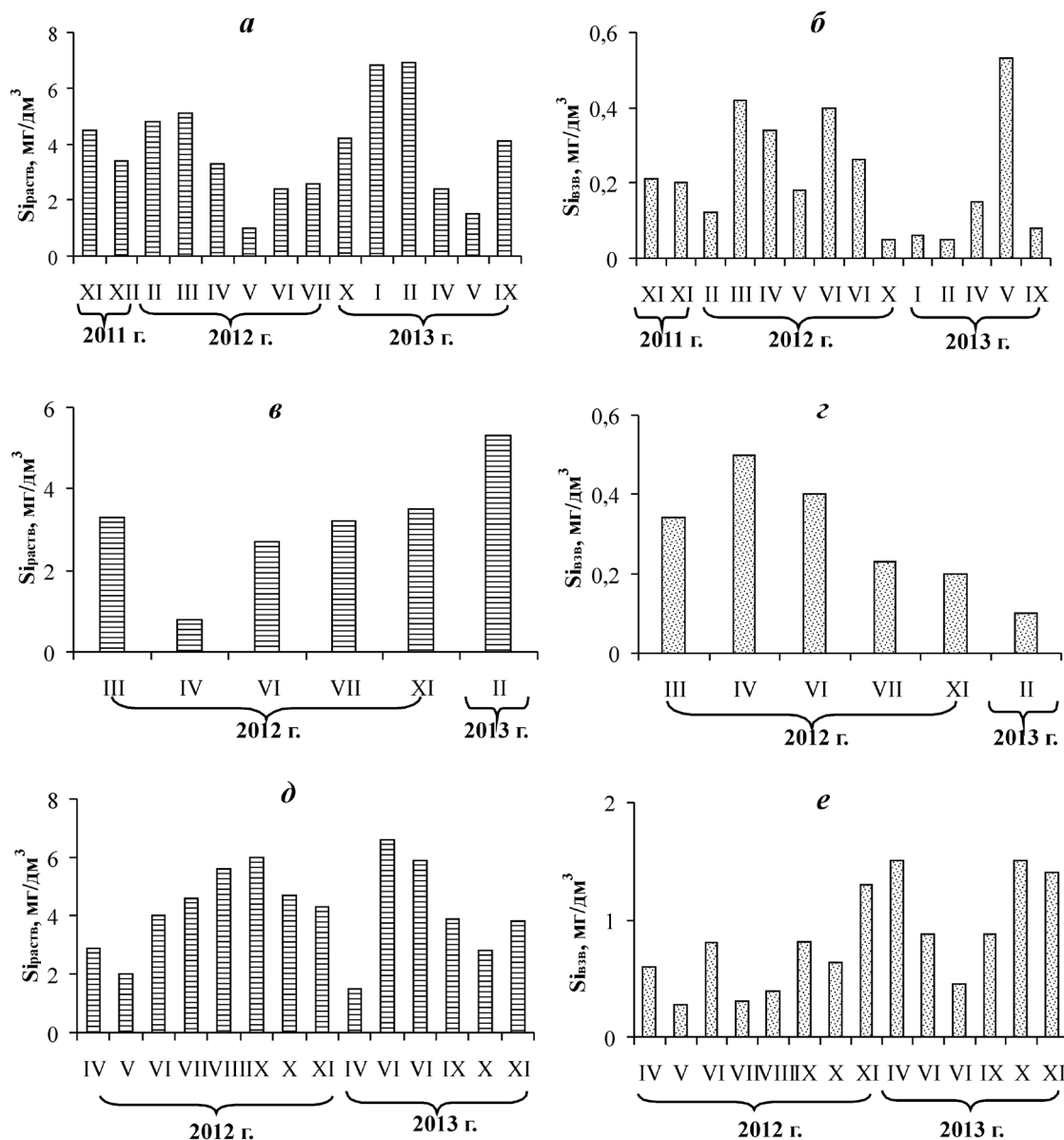


Рис. 1 Сезонные изменения концентрации растворенного и взвешенного кремния в поверхностном горизонте воды из Каневского (а, б), среднего Белоцерковского (в, з) и Юрпольского (д, е) водохранилищ.

Возрастание концентрации $Si_{раств}$ происходит уже в конце лета и осенью, с достижением максимальных показателей в зимний период. Хотя в некоторых случаях повторное снижение концентрации $Si_{раств}$ может происходить также и осенью. В то же время, содержание $Si_{взв}$ имеет тенденцию к увеличению весной, а минимальные показатели наблюдаются, наоборот, в зимний период.

Отмеченные сезонные изменения связаны, прежде всего, с особенностями развития и функционирования в водных экосистемах диатомовых водорослей – основных организмов-накопителей и потребителей кремния [35]. Так, весной, а иногда даже и осенью, в период их вегетации наблюдается снижение концентрации $Si_{раств}$, а зимой, наоборот, ее возрастание. Это подтверждается также существованием взаимосвязи между концентрацией $Si_{раств}$ и биомассой диатомовых водорослей: при увеличении последней снижается концентрация $Si_{раств}$ и наоборот (рис. 2). Кроме того, за счет ассимиляции этими гидробионтами $Si_{раств}$, происходит трансформация растворенной формы кремния во взвешенную, а также сезонные изменения $Si_{взв}$.

Однако для водотоков сезонные колебания концентрации $Si_{взв}$ во взаимосвязи с $Si_{раств}$ выражены в меньшей степени. Это обусловлено тем, что в реках превалирует взвесь минерального происхождения, которая и является основным источником взвешенного кремния, а не биотическая составляющая, как в водоемах. Происходит своего рода “разбавление” биогенной компоненты взвеси терригенным материалом. В связи с этим, увеличение содержания взвешенной формы кремния за счет фитопланктона “маскируется” минеральной взвесью.

Необходимо заметить, что концентрация $Si_{раств}$ в воде исследуемых водоемов испытывает не только сезонные, но и вертикальные изменения, что, прежде всего, касается их глубоководных участков. Например, содержание $Si_{раств}$ в придонном горизонте воды

из Каневского и Денишовского водохранилищ, а также и озер системы Опечень выше, чем в поверхностном. Это, очевидно, обусловлено поступлением растворенных соединений кремния с порового раствора донных отложений в расположенные над ними слои воды и последующей миграцией $Si_{раств}$ благодаря вертикальному обмену в поверхностный (трофогенный) горизонт. Уменьшение его концентрации в поверхностном слое возможно как за счет разбавления водами, имеющими меньшие концентрации $Si_{раств}$, так и в результате биотического потребления этой формы кремния.

Результаты исследований показали, что содержание растворенного кремния может изменяться и в пространственном измерении (рис. 3). Это достаточно ярко прослеживается в пределах одного водного объекта, в частности между его зарегулированным и незарегулированным участками. Среди исследуемых водных объектов такую закономерность нами было отмечено в р. Горный Тикич. В период проведения исследований концентрация $Si_{раств}$ в воде речного участка Горного Тикича в окрестностях пгт Буки была выше, чем в Юрпольском водохранилище, расположенном на 15 км ниже. Вероятнее всего, такие различия обусловлены благоприятными условиями для развития фитопланктона, сложившимися в водохранилище по сравнению с речным участком.

Изменение содержания $Si_{взв}$ в поверхностном и придонном горизонтах воды рассмотрим на примере озер системы Опечень. Так, в весенний период концентрация $Si_{взв}$ в подавляющем большинстве случаев была выше в поверхностном горизонте воды. Очевидно, это обусловлено интенсивным развитием диатомовых водорослей, в частности в поверхностном слое, которое и вызвало увеличение содержания взвешенных веществ, а отсюда – абсолютного и относительного содержания $Si_{взв}$ (от 30 до 100% $Si_{общ}$). Исключение составляют озера Иорданское и

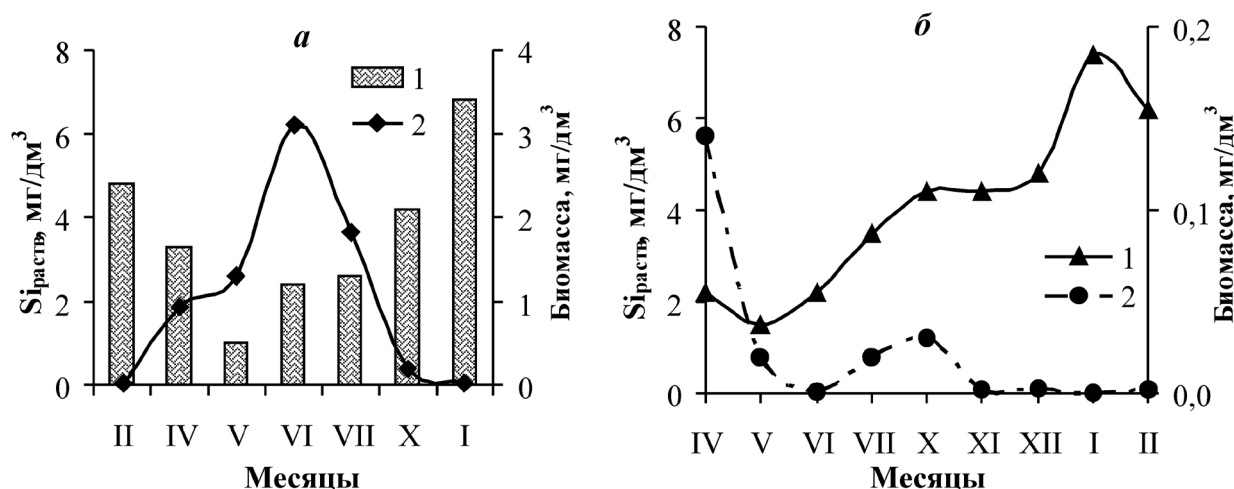


Рис. 2 Сезонные изменения концентрации растворенного кремния (1) и биомассы диатомовых водорослей (2) в воде поверхностного горизонта Каневского водохранилища, залив Оболонь (а) и Денишовского водохранилища (б), 2012–2013 гг.

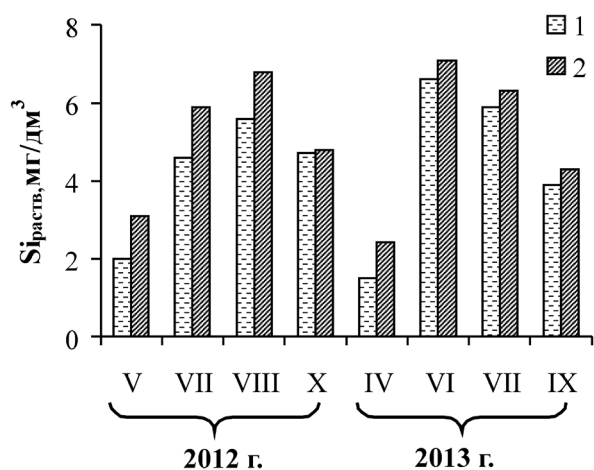


Рис. 3 Пространственно-сезонные изменения концентрации растворенного кремния в воде р. Горный Тикич: 1 – зарегулированный участок (Юрпольское водохранилище, с. Черная Каменка), 2 – незарегулированный участок (пгт Буки).

Андреевское, где концентрация $Si_{взв}$, наоборот, была выше у дна. Это, вероятно, связано с возрастанием содержания взвешенных веществ в придонном горизонте и их происхождением. Однако, как показали результаты исследований, в летний период содержание $Si_{взв}$ в придонном горизонте воды, наоборот, характеризовалось более высокими величинами. В то же время, концентрация взвешенных веществ

здесь также была выше, чем на поверхности, что, в свою очередь, вызвало увеличение содержания $Si_{взв}$. Следует отметить, что в целом летом во всех исследуемых озерах наблюдалось снижение абсолютного содержания взвешенных веществ и концентрации $Si_{взв}$ соответственно в 1,2–4,8 и 2,2–14,7 раз по сравнению с весенним периодом.

Распределение кремния среди абиотических и биотических компонентов взвешенных веществ

Взвешенные вещества могут состоять как из кремнийсодержащих частиц минерального происхождения (силикаты, алюмосиликаты, кварц и т.д.), так и биогенной природы, основную часть которых составляют диатомовые водоросли. Взвешенный кремний, входящий в состав кремнийсодержащих организмов, принято называть биогенным (аморфным) и состоит он из гидрогеля опала [3]. В связи с этим, представлялось интересным оценить распределение кремния среди компонентов взвеси в зависимости от их происхождения, а также показать потенциальную роль биотической составляющей взвешенных веществ в миграции и трансформации его сосуществующих форм (рис. 4).

Учитывая общую концентрацию $Si_{взв}$ и биомассу диатомовых водорослей, входящих в состав взвеси, а также влажность биомассы и содержание SiO_2 в сухом остатке после его сжигания, были проведены расчеты содержания кремния как в составе диатомовых водорослей ($Si_{биог}$), так и в составе кремнийсодержащих минералов ($Si_{мин}$) [5, 24].

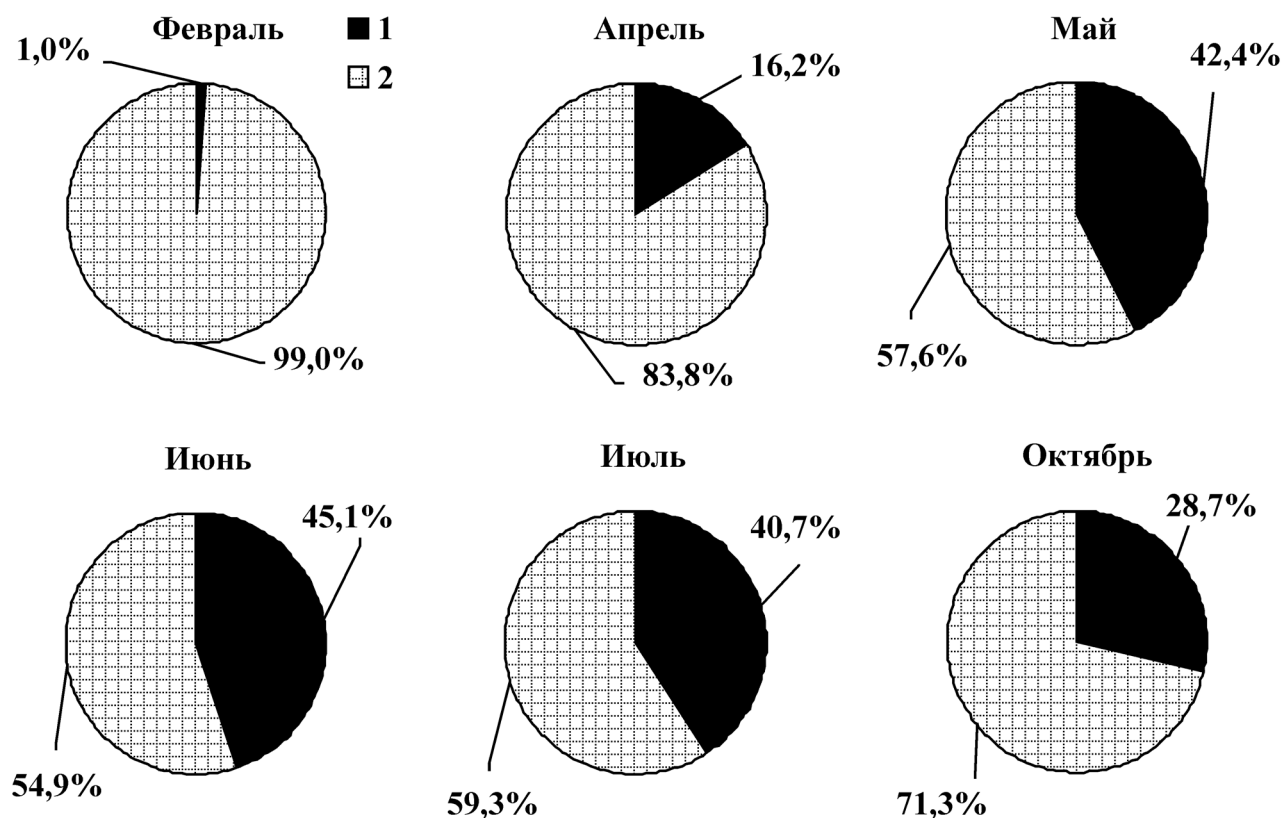


Рис. 4 Относительное содержание биогенного (1) и минерального (2) кремния в составе взвеси из Каневского водохранилища (залив Оболонь, 2012), % $Si_{взв}$.

Согласно результатам исследований, соотношение между абиотической составляющей ($Si_{мин}$) и биотическим компонентом ($Si_{биог}$) изменяется в течение года, а также взаимосвязано с развитием диатомовых водорослей. Так, максимальное содержание $Si_{биог}$ наблюдалось именно в период вегетации этих гидробионтов (42–45% $Si_{взв}$), тогда как зимой снижалось до минимальных значений (1–2% $Si_{взв}$). Такие данные свидетельствуют о важной роли биотической составляющей водных экосистем в распределении и миграции соединений кремния (см. рис. 4).

Распределение кремния среди его растворенных соединений с различным знаком заряда

Как показали результаты исследований распределения растворенных соединений кремния по знаку заряда, большая часть $Si_{раств}$ находилась в составе соединений нейтральной фракции. Их относительное содержание колебалось от 93 до 99% (табл. 3). В то же время, в составе нейтральной фракции $Si_{раств}$ на 90–99% находился в виде низкомолекулярных соединений, молекулярная масса которых не превышала 0,2 кДа. Это свидетельствует о том, что в воде исследованных водных объектов кремний мигрирует в виде мономерно-димерной формы кремниевой кислоты (H_4SiO_4), имеющей нейтральный знак заряда.

Исследование молекулярной массы соединений химических элементов в природных поверхностных водах, в частности кремния, имеет важное значение с точки зрения оценки их доступности для живых организмов, которая существенным образом зависит именно от молекулярной массы веществ. Это означает, что через биологические мембраны способны проникать только те вещества, которые характеризуются сравнительно невысокой молекулярной массой, в то время как высокомолекулярные соединения, на-

против, не способны к такому проникновению. Преимущественное нахождение $Si_{раств}$ в поверхностных водных объектах в виде низкомолекулярных соединений дает основания утверждать, что эта форма кремния легкоусвояемая и наиболее доступна для гидробионтов.

Одновременно была выявлена незначительная часть $Si_{раств}$, который входит в состав анионной фракции – 1,0–6,0% (см. табл. 3). Это может быть силикатная кислота в виде аниона $[H_3SiO_4]^-$ или кремнийорганические соединения. По результатам исследований можно предположить, что соединения кремния в составе анионной фракции, имеющие молекулярную массу <0,2 кДа – это, очевидно, и есть силикат-анионы $[H_3SiO_4]^-$ (57–89% $Si_{анион}$), а соединения с молекулярной массой > 0,2 кДа, вероятно, могут быть именно кремнийорганическими. Относительное их содержание в общем балансе $Si_{анион}$ составляет 11–43%. Однако в составе $Si_{раств}$ как абсолютное, так и относительное содержание упомянутых соединений весьма низкое по причине низкого содержания самой анионной фракции кремния.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что в водных объектах Украины с различным гидрологическим режимом общая концентрация кремния находится в широком диапазоне величин – от 0,1 до 40,4 мг/дм³. В большинстве исследованных водных объектов доминирующей формой миграции кремния была растворенная (60,7–97,5% $Si_{общ}$). В то же время, превалирование взвешенной формы кремния (66,2–87,5% $Si_{общ}$) отмечалось в речных экосистемах с высоким содержанием взвешенных веществ минерального происхождения. Отмеченная закономерность была выявлена в воде рукавов Килийской дельты Дуная и

Таблица 3

Соотношение соединений растворенного кремния с разным знаком заряда в исследованных водных объектах

Объекты исследований	Общее содержание $Si_{раств}$, мг/дм ³	Относительное содержание $Si_{раств}$ в составе различных фракций, %		
		Анионная	Катионная	Нейтральная
Каневское вдхр.	1,0–7,0 4,2	1,1–5,3 2,5	0,1–0,9 0,4	94,4–98,8 97,1
Денишовское вдхр.	1,5–7,4 4,0	1,0–4,9 2,3	0–0,4 0,2	94,8–98,9 97,5
Юрпольское вдхр.	1,8–6,8 4,3	1,3–3,0 2,0	0–0,4 0,1	96,8–98,7 97,9
оз. Вербное	0–3,8 2,4	1,1–6,0 3,1	0,1–1,0 0,4	93,0–98,8 96,5
оз. Иорданское	0–5,7 3,8	1,0–3,1 1,8	0,2–0,3 0,2	96,6–98,7 98,0
р. Десна	4,7–8,8 6,5	1,0–1,6 1,3	0–0,5 0,2	98,2–99,0 98,5
р. Дунай (Килийский рукав)	1,4	3,9	0,5	95,6
р. Припять	5,2	2,8	0,6	96,6
р. Цир	5,3	2,4	0,4	97,2

р. Тисы. Кроме того, увеличение концентрации взвешенного кремния возможно также за счет гидробионтов-кремненаккумуляторов. В первую очередь, это касается диатомовых водорослей, которые способствуют росту $Si_{\text{биог}}$ и, как следствие, общему содержанию $Si_{\text{взв}}$ в период своей вегетации, что было подтверждено результатами натуральных исследований. Так, на верхнем участке Каневского водохранилища содержание $Si_{\text{биог}}$ в составе взвеси достигает максимальных величин (42–45% $Si_{\text{взв}}$) именно в период интенсивного развития диатомовых водорослей. Кроме того, ассимиляция кремния диатомовыми водорослями способствует сезонным изменениям его растворенной формы.

На примере зарегулированного и речного участка р. Горный Тикич показаны особенности пространственного изменения растворенной формы кремния и рассмотрены возможные факторы, способствующие этому.

В воде исследованных водных объектов растворенный кремний был обнаружен преимущественно в составе нейтральной фракции, относительное содержание которой составляло 93–99% $Si_{\text{раств}}$. Среди соединений нейтральной фракции доминировали низкомолекулярные с молекулярной массой $<0,2$ кДа, что свидетельствует о преобладании в поверхностных водных объектах мономерно-димерной формы кремниевой кислоты.

В большинстве поверхностных водных объектов Украины концентрация растворенного кремния не превышает предельно допустимую для питьевой воды, предназначенной для потребления населением. Поэтому воду из таких источников после соответствующей подготовки можно рекомендовать для питьевого водоснабжения.

Литература

1. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.
2. Варшал Г.М. О формах кремнекислоты и методах их определения в природных водах / Г.М. Варшал, Л.В. Драчева, Н.С. Замокина // Химический анализ морских осадков: Сб. статей. – М.: Наука. – 1980. – С. 156–168.
3. Витюк Д.М. Взвешенное вещество и его биогенные компоненты / Д.М. Витюк. – К.: Наук. думка, 1983. – 208 с.
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: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1975. – С. 85–113.
5. Воронков М.Г. Кремний и жизнь / М.Г. Воронков, Г.И. Зелчан, Э.Я. Лукевиц. – Рига: Зинатне, 1978. – 588 с.
6. Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу / В.І. Осадчий, Б.Й. Набиванець, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець. – К.: Ніка-Центр, 2008. – 656 с.
7. Гидробиологический режим Днестра и его водоемов / Л.А. Сиренко, Н.Ю. Евтушенко, Ф.Я. Комаровский [и др.]; отв. ред. Л.П. Брагинский. – К.: Наук. думка, 1992. – 356 с.

8. Гидроэкология украинского участка Дуная и сопредельных водоемов / Т.А. Харченко, В.М. Тимченко, А.А. Ковальчук [и др.]. – К.: Наук. думка, 1993. – 328 с.
9. Горев Л.М. Гідрохімія України / Л.М. Горев, В.І. Пелешенко, В.К. Хильчевський. – К.: Вища шк., 1995. – 307 с.
10. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования / А.И. Денисова. – Киев: Наук. думка, 1979. – 292 с.
11. Днепроовско-Бугская эстуарная экосистема / Жукин В.Н., Журавлева Л.А., Иванов А.И. и др.; Отв. ред. Зайцев Ю.П.; АНУССР. Ин-т гидробиологии. – Киев: Наук. думка, 1989. – 240 с.
12. ДСанПіН 2.2.4–171–2010. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Офіційний вісник України. – 2010. – № 51. С.100–129.
13. Зенин А. А. Гидрохимический словарь / А.А. Зенин, Н.В. Белоусова – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 238 с.
14. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. В 6 кн. Кн. 2: Главные р-элементы / В.В. Иванов; [под ред. Э. К. Буренкова]. – М.: Недра, 1994. – 303 с.
15. Киевское водохранилище / Отв. ред. Я.Я. Цееб, Ю.Г. Майстренко. – Киев: Наук. думка, 1972. – 460 с.
16. Линник П. М. Методичні аспекти дослідження форм знаходження силіцію у природних поверхневих водах / П. М. Линник, Т. П. Дика // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія : наук. збірник – К., 2012. – Т. 1(26). – С. 8–18.
17. Пат. 75995 Україна, МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка / Жежеря В.А.; винахідник Жежеря В.А., власник Інститут гідробіології НАН України. – № у 2012 05246; заяв. 27.04.12; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
18. Пат. 107989 Україна, МПК⁵¹ (2015.01) G 01 N 1/00 Спосіб двостадійної обробки завислих речовин і донних відкладів / Линник П.М., Жежеря В.А., Дика Т.П.; винахідники Линник П.М., Жежеря В.А., Дика Т.П., власник Інститут гідробіології НАН України. – № а 2013 05219; заяв. 23.04.13; опубл. 10.03.15. Бюл. № 5.
19. Перельман А.И. Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
20. Рохов Е.Д. Мир кремния : пер. с англ. / Е.Д. Рохов ; [под ред. М.В. Соболевского]. – М.: Химия, 1990. – 149 с.
21. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова – Л.: Гидрометеиздат. – 1977. – 541 с.
22. Тимченко В.М. Взвешенное вещество Дуная и Придунайских водоемов / В.М. Тимченко // Гидробиологические исследования Дуная и придунайских водоемов. – К.: Наук. думка, 1987. – С. 3–14.
23. Тимченко В.М. Гидрологические факторы формирования гидробиологического режима Дуная и лиманов Северо-Западного Причерноморья / В.М. Тимченко // Гидробиология Дуная и лиманов Северо-Западного Причерноморья. – К.: Наук. думка, 1986. – С. 3–19.
24. Федоров В.Д. О методах изучения фитопланктона и его активности / В.Д. Федоров. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 168 с.
25. Хендерсон П. Неорганическая геохимия: Пер. с англ. / П. Хендерсон. – М.: Мир, 1985. – 339 с.
26. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters / Birchall J.D., Exley C., Chappell J.S., Phillips M.J. // Letters to Nature. – 1989. –Vol. 338. – P. 146–148.

27. Becaria A. Aluminum as a toxicant / A. Becaria, A. Campbell, S. Bondy // *Toxicology and Industrial Health*. – 2002. – Vol. 18. – P. 309–320.
28. Berthon G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity / G. Berthon // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2002. – Vol. 228. – P. 319–341.
29. Conley D.J. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget / D.J. Conley // *Limnology and Oceanography*. – 1997. – Vol. 42(4). – P. 774–777.
30. Exley C. The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium? / C. Exley, C. Schneider, F.J. Doucet // *Coord. Chem. Reviews*. – 2002. – Vol. 228. – P. 127–135.
31. Reynolds C.S. The ecology of freshwater phytoplankton / C.S. Reynolds – Cambridge: Cambridge University Press, 1984. – 384 p.
32. Silicon, aluminium and the biological availability of phosphorus in algae / C. Exley, A. Tollervey, G. Grey, S. Roberts [et al.] // *Proc. Royal. Sociences*. – London. – 1993. – Vol. 253. – P. 93–99.
33. Silicon concentrations in UK surface waters / Neal C., Neal M., Reynolds B. et al. // *Journal of Hydrology*. – 2005. – Vol. 304. P. 75–93.
34. Swaddle T. W. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems / T.W. Swaddle // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2001. – Vol. 219–221. –P. 665–686.
35. Zhezherya T.P. The content and forms of silicon occurrence in the water of the Kanev Reservoir and their dependence on phytoplankton development / T.P. Zhezherya, A.M. Zadorozhnaya, P.N. Linnik // *Hydrobiological Journal*. – 2014. – Vol. 50, № 4. – P. 100–109.
- References**
1. Analitichna khimiya poverkhnevnykh vod (Analytical chemistry of surface waters) / B.Y. Nabyvanets', V.I. Osadchyi, N.M. Osadcha, B.Yu. Nabyvanets'. – Kyiv: Nauk. dumka, 2007. – 456 p.
2. Varshal G.M. O formah kremnekisloty i metodah ih opredeleniya v prirodnykh vodah (On forms of silica and methods of their analysis in natural waters) / G.M. Varshal, L.V. Dracheva, N.S. Zamokina // *Khimicheskii analiz morskikh osadkov (Chemical Analysis of Marine Sediments)*. – Moscow: Nauka, 1980. – S. 156–168.
3. Vityuk D.M. Vzveshennoe veshchestvo i ego biogenne komponenty (Suspended matter and its biogenic components) / D.M. Vityuk. – Kiev: Nauk. dumka, 1983. – 208 s.
4. Volkov I.I. Himicheskie elementy v rechnom stoke i formy ih postupleniya v more (na primere rek Chernomorskogo basseyna) (Chemical elements in river runoff and forms of their inflow into the sea: case study of Black Sea basin) / I.I. Volkov // *Problemy litologii i geokhimii osadochnykh porod i rud (Problems of lithology and geochemistry of sedimentary rocks and ores)*. – Moscow: Nauka, 1975. – S. 85–113.
5. Voronkov M.G. Kremnii i zhizn' (Silicon and life) // M.G. Voronkov, G.I. Zelchan, E.Ya. Lukevits. – Riga: Zinatne, 1978. – 588 s.
6. Hidrokhimichni dovidnyk: Poverchnevi vody Ukrainy. Hidrokhimichni rozrahunky. Metody analizu (Hydrochemical directory: surface water of Ukraine. Hydrochemical calculations. Methods of analysis) / V.I. Osadchyi, B.Y. Nabyvanets', N.M. Osadcha, B.Yu. Nabyvanets'. – Kyiv: Nika-Tsentr, 2008. – 656 s.
7. Hidrobiologicheskii rezhim Dnestra i ego vodoemov (Hydrobiological regime of Dniester and its reservoirs) / L.A. Sirenko, N.Yu. Yevtushenko, F.Ya. Komarovskiy [and others]; L.P. Braginskiy, Ed – Kiev: Nauk. dumka, 1992. – 356 s.
8. Hidroekologiya ukrainskogo uchastka Dunaya i sopredelnykh vodoemov (Hydroecology of the Ukrainian section of the Danube and adjacent reservoirs) / T.A. Harchenko, V.M. Timchenko, A.A. Kovalchuk [i dr.]. – Kiev: Nauk. dumka, 1993. – 328 s.
9. Goryev L.M. Hidrokhimiia Ukrainy (Hydrochemistry of Ukraine) / L.M. Goryev, V.I. Peleshenko, V.K. Xil'chevskiy. – K.: Vyshcha shk., 1995. – 307 s.
10. Denisova A.I. Formirovanie gidrohimicheskogo rezhima vodohranilisch Dnepra i metody ego prognozirovaniya (Formation of the hydrochemical regime of the Dnieper reservoirs and methods for its predicting) / A.I. Denisova. – Kiev: Nauk. dumka, 1979. – 292 s.
11. Dneprovsko-Bugskaya estuarnaya ekosistema (The Dnieper-Bug estuary ecosystem) / Zhukinskiy V.N., Zhuravleva L.A., Ivanov A.I. i dr.; Otv. red. Zaytsev Yu.P.; ASUSSR. In-t gidrobiologii. – Kiev: Nauk. dumka, 1989. – 240 s.
12. DSanPiN 2.2.4–171–2010. Hihienichni vymohy do vody pytnoi, pryznachenoi dlia spozhyvannia liudynoi // *Ofitsiyni visnyk Ukrainy*. – 2010. – № 51. S.100–129.
13. Zenin A.A. Gidrohimicheskii slovar (Hydrochemical dictionary) / A.A. Zenin, N.V. Belousova – L.: Gidrometeoizdat, 1988. – 238 s.
14. Ivanov V.V. Ekologicheskaya geokhimiya elementov (Environmental geochemistry of elements) / V.V. Ivanov; Ed. Burenkov E.K. – Moscow: Nedra, 1994, vol. 2. – 240 s.
15. Kievskoe vodohranilische (The Kiev Reservoir) / Ed. Ya.Ya. Tseeb, Yu.G. Maystrenko. – Kiev: Nauk. dumka, 1972. – 460 s.
16. Lynnyk P.M. Metodichni aspekty doslidzhennia form znakhodzhennia sylitsiu u pryrodnykh poverkhnevnykh vodakh (Methodical aspects of investigation of silicon coexisting forms in natural surface waters) / P.M. Lynnyk, T.P. Dyka // *Hidrologhiia, hidrokhimiia i hidroekologhiia: Nauk. zbirnyk – K.*, 2012. – T. 1(26). – S. 8–18.
17. Zhezherya V.A. Ukrainian Patent 75995, 2012.
18. Lynnyk P.M., Zhezherya V.A., Dyka T.P. Ukrainian Patent 107989, 2015.
19. Perel'man A.I. Geokhimiya (Geochemistry) / A.I. Perel'man. – Moscow: Vyssh. shk., 1989. – 528 s.
20. Rokhov E.D. Mir kremniya (The world of silicon); Ed. Sobolevskii M.V. – Moscow: Khimiya, 1990. – 149 s.
21. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnykh vod sushi (Handbook on chemical analysis of surface continental waters) / Ed. Semenov A.D. – Leningrad: Gidrometeoizdat, 1977. – 541
22. Timchenko V.M. Vzveshennoe veschestvo Dunaya i Pridunayskikh vodoemov (Suspended matter of the Danube and the Danube water bodies) / V.M. Timchenko // *Gidrobiologicheskie issledovaniya Dunaya i pridunayskikh vodoemov (Hydrobiological investigations of the Danube and Danube water bodies)*. – K.: Nauk. dumka, 1987. – S. 3–14.
23. Timchenko V.M. Gidrologicheskie faktory formirovaniya gidrobiologicheskogo rezhima Dunaya i limanov Severo-Zapadnogo Prichernomorya (Hydrological formation factors of the hydrobiological regime of the Danube and limans

of Northwestern Black Sea area) / V.M. Timchenko // *Gidrobiologiya Dunaya i limanov Severo Zapadnogo Prichernomor'ya* (Hydrobiology of the Danube and Limans of Northwestern Black Sea Area). – Kiev: Nauk. dumka, 1986. – S. 3–19.

24. Fedorov V.D. O metodakh izucheniya fitoplanktona i ego aktivnosti (On methods of studying phytoplankton and its activity) / V.D. Fedorov. – Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1979. – 168 s.

25. Henderson P. *Inorganic Geochemistry*. // P. Henderson. – Oxford: Pergamon, 1982.

26. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters / Birchall J.D., Exley C., Chappell J.S., Phillips M.J. // *Letters to Nature*. – 1989. – Vol. 338. – P. 146–148.

27. Becaria A. Aluminum as a toxicant / A. Becaria, A. Campbell, S. Bondy // *Toxicology and Industrial Health*. – 2002. – Vol. 18. – P. 309–320.

28. Berthon G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity / G. Berthon // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2002. – Vol. 228. – P. 319–341.

29. Conley D.J. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget / D.J. Conley // *Limnology and Oceanography*. – 1997. – Vol. 42(4). – P. 774–777.

30. Exley C. The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium? / C. Exley, C. Schneider, F.J. Doucet // *Coord. Chem. Reviews*. – 2002. – Vol. 228. – P. 127–135.

31. Reynolds C.S. *The ecology of freshwater phytoplankton* / C.S. Reynolds – Cambridge: Cambridge University Press, 1984. – 384 p.

32. Silicon, aluminium and the biological availability of phosphorus in algae / C. Exley, A. Tollervey, G. Grey, S. Roberts [et al.] // *Proc. Royal. Sociences*. – London. – 1993. – Vol. 253. – P. 93–99.

33. Silicon concentrations in UK surface waters / Neal C., Neal M., Reynolds B. et al. // *Journal of Hydrology*. – 2005. – Vol. 304. P. 75–93.

34. Swaddle T. W. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems / T.W. Swaddle // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2001. – Vol. 219–221. – P. 665–686.

35. Zhezherya T.P. The content and forms of silicon occurrence in the water of the Kanev Reservoir and their dependence on phytoplankton development / T.P. Zhezherya, A.M. Zadorozhnaya, P.N. Linnik // *Hydrobiological Journal*. – 2014. – Vol. 50, № 4. – P. 100–109.

УДК 556.531.4:546.28(477)

КРЕМНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ УКРАИНЫ

Т.П. Жежеря, П.Н. Линник

Институт гидробиологии Национальной академии наук Украины, г. Киев

Цель настоящей работы – исследование сосуществующих форм кремния в поверхностных водных объектах Украины как важной составляющей при выяснении основных путей его миграции и распределения среди абиотических и биотических компо-

нентов водных экосистем, а также при оценке его доступности для живых организмов.

Объект исследования – поверхностные водные объекты Украины различного типа (реки, озера, водохранилища).

В процессе исследований использовались мембранная фильтрация, ионообменная и гель-хроматография, фотохимическая деструкция растворенных органических веществ, фотометрический метод определения кремния, а также вымораживание, “мокрое сжигание” и гидротермальная обработка взвешенных веществ.

В статье рассмотрены результаты исследований содержания и сосуществующих форм кремния в водных объектах Украины с различным гидрологическим режимом. Выяснено, что в исследованных поверхностных водных объектах общая концентрация кремния находится в широком диапазоне величин – от 0,1 до 40,4 мг/дм³. Показано, что для большинства из них доминирующей формой миграции оказалась растворенная форма кремния (60,7–97,5% Si_{общ}). В то же время, в реках, отличающихся повышенным содержанием минеральных взвешенных веществ, наоборот, превалирует его взвешенная форма (66,2–87,5% Si_{общ}). Рассмотрены сезонные, пространственные и вертикальные изменения концентрации кремния в воде исследуемых водоемов и водотоков. Обсуждены особенности распределения Si_{взв} среди абиотических и биотических компонентов взвешенных веществ, а также Si_{раств} среди его форм с различным знаком заряда. На примере зарегулированного и речного участка р. Горный Тикич показаны особенности пространственного изменения растворенной формы кремния и рассмотрены возможные факторы, способствующие этому.

В воде исследуемых водных объектов растворенный кремний был обнаружен преимущественно в составе нейтральной фракции, относительное содержание которой составляло 93–99% Si_{раств}. Среди соединений нейтральной фракции доминировали низкомолекулярные с молекулярной массой <0,2 кДа, что свидетельствует о преобладании в поверхностных водных объектах мономерно-димерной формы кремниевой кислоты.

В большинстве поверхностных водных объектов Украины концентрация растворенного кремния не превышает предельно допустимую для питьевой воды, предназначенной для потребления населением. Поэтому воду из таких источников после соответствующей подготовки можно рекомендовать для питьевого водоснабжения.

Ключевые слова: кремний, растворенная форма, взвешенная форма, молекулярно-массовое распределение.

УДК 556.531.4:546.28(477)

СИЛІЦІЙ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ УКРАЇНИ

Т.П. Жежеря, П.М. Линник

*Інститут гідробіології Національної академії
наук України, м. Київ*

Мета цієї роботи – дослідження співіснуючих форм силіцію у поверхневих водних об'єктах України як важливої складової у з'ясуванні основних шляхів його міграції та розподілу серед абіотичних та біотичних компонентів водних екосистем, а також при оцінці його доступності для живих організмів.

Об'єкт дослідження – поверхневі водні об'єкти України різного типу (річки, озера, водосховища).

У процесі досліджень використовувалися мембранна фільтрація, іонообмінна та гель-хроматографія, фотохімічна деструкція розчинених органічних речовин, фотометричний метод визначення силіцію, а також виморожування, “мокре спалювання” та гідротермальна обробка завислих речовин.

У статті розглянуто результати досліджень вмісту і співіснуючих форм силіцію у водних об'єктах України з різним гідрологічним режимом. З'ясовано, що у досліджених поверхневих водних об'єктах загальна концентрація силіцію знаходиться в широкому діапазоні величин – від 0,1 до 40,4 мг/дм³. Показано, що для більшості з них домінуючою формою міграції виявилася розчинна форма силіцію (60,7–97,5% Si_{зар}). Водночас, у річках, що відрізняються підвищеним вмістом мінеральних завислих речовин, навпаки, превалює його зависла форма (66,2–87,5% Si_{зар}). Розглянуто сезонні, просторові та вертикальні зміни концентрації силіцію у воді досліджуваних водойм і водотоків. Обговорено особливості розподілу Si_{зав} серед абіотичних і біотичних компонентів завислих речовин, а також Si_{розч} серед його форм з різним знаком заряду. На прикладі зарегульованої та річкової ділянок р. Гірський Тікич показано особливості просторової зміни розчинної форми силіцію та розглянуто можливі чинники, що сприяють цьому. У воді досліджуваних водних об'єктів розчинений силіцій був виявлений переважно у складі нейтральної фракції, відносний вміст якої складав 93–99% Si_{розч}. Серед сполук нейтральної фракції домінували низькомолекулярні з молекулярною масою <0,2 кДа, що свідчить про переважання у поверхневих водних об'єктах мономерно-димерної форми силікатної кислоти.

У більшості поверхневих водних об'єктів України концентрація розчиненого силіцію не перевищує гранично допустиму для питної води, призначеної для споживання населенням. Тому воду з таких джерел після відповідної підготовки можна рекомендувати для питного водопостачання.

Ключові слова: силіцій, розчинена форма, зависла форма, молекулярно-масовий розподіл.

SILICON IN THE SURFACE WATERS OF UKRAINE

T.P. Zhezheria, P.N. Linnik

*Institute of Hydrobiology of National Academy of
Sciences of Ukraine, Kiev*

The purpose of this work is study of coexisting forms of silicon in surface water bodies of Ukraine. This is necessary to clarify the main ways of silicon migration and distribution among the abiotic and biotic components of aquatic ecosystems, as well as in assessing its availability to living organisms.

The object of the study is surface water bodies of Ukraine of various types (rivers, lakes, reservoirs).

During the research we used membrane filtration, ion-exchange and gel chromatography, photochemical destruction of dissolved organic substances, photometric method for determination of silicon, freezing, “wet combustion” and hydrothermal treatment of suspended solids.

There are the results of researches of the content and coexisting forms of silicon in water objects of Ukraine with various hydrological regimes in the article. It was established that in the studied surface water bodies the total silicon concentration were in a wide range of values 0.1–40.4 mg/dm³. It was shown that in most of the studied water bodies silicon migrated in dissolved form (60.7–97.5% Si_{total}). At the same time, in rivers differing in the high content of mineral suspended substances, on the contrary, suspended silicon dominated (66.2–87.5% Si_{total}). Seasonal, spatial and vertical changes in the concentration of silicon in the water of the investigated reservoirs and streams were considered. The features of the distribution of suspended silicon among the abiotic and biotic components of suspended solids as well as dissolved silicon among its forms with a different charge sign were discussed. Specific features of the spatial variation of the dissolved form of silicon are shown in the example of the overregulated and river section of the Gorny Tikich River, and possible factors that influence this distribution are considered.

In the water of the investigated water bodies the dissolved silicon was found predominantly in the neutral fraction which the relative content was 93–99% dissolved silicon. Among the compounds of the neutral fraction low molecular weight compounds with a molecular mass <0.2 kDa dominated, which indicates the predominance of monomeric-dimeric form of silicic acid in surface water bodies. Among the compounds of the neutral fraction, low molecular weight molecules with a molecular mass <0.2 kDa predominated, which indicates the predominance of monomeric-dimeric form of silicic acid in surface water bodies.

In most surface water bodies of Ukraine the concentration of dissolved silicon doesn't exceed the maximum permissible concentration for drinking water. Therefore, water from such sources after special treatment can recommend for drinking water supply.

Keywords: silicon, dissolved form, suspended form, molecular weight distribution.

Впервые поступила в редакцию 18.09.2017 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования.