

УДК 556.114:556.5(28)

В.А. ЖЕЖЕРЯ, к. геогр. н., ст. наук. співроб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: zhezheryava1981@gmail.com
ORCID 0000-0002-1128-5270

П.М. ЛИННИК, д. х. н., проф., зав. відділу,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: peter-linnik@ukr.net
ORCID 0000-0002-2144-4052

ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ ОКРЕМИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГІДРОХІМІЧНОГО РЕЖИМУ МАЛИХ ВОДОЙМ УРБАНІЗОВАНОЇ ТЕРИТОРІЇ: СПІВІСНУЮЧІ ФОРМИ МЕТАЛІВ

У статті обговорено результати досліджень металів (Al, Fe, Mn, Cu, Cr) у воді озер системи Опечень (м. Київ), які зазнають антропогенного впливу з боку мегаполіса та належать до забруднених водойм. Наведено дані стосовно концентрації розчинної форми зазначених металів як потенційно біодоступної та її динаміки у просторово-часовому аспекті. Показано, що досліджувані озера містять доволі високі концентрації перерахованих металів. Найбільшою мірою це стосується мангану і феруму, вміст яких у воді придонного горизонту озер, навіть за усередненими показниками, більший відповідно у 8 і 3 рази порівняно з концентрацією цих же металів у воді поверхневого шару. Істотне зростання концентрації мангану і феруму у придонній воді зумовлено тривалим дефіцитом кисню, зниженням рН води та окисно-відновного потенціалу (Eh), завдяки чому відбувається їхнє відновлення в оксидах до Mn(II) і Fe(II) та переходу у розчинений стан. Основну увагу сконцентровано на дослідженні лабільної фракції та встановленні її частки у складі розчинної форми металів залежно від прояву чинників водного середовища і процесів, які відбуваються в ньому. Показано, що в окремі пори року частка лабільної фракції досліджуваних металів, за винятком кюпруму і хрому, може бути значною. Це свідчить про те, що біодоступність металів для гідробіонтів може зростати і негативно впливати на їхній розвиток і функціонування. Обговорено також результати досліджень розподілу металів серед органічних комплексних сполук з різним знаком заряду. Зазначено, що переважна частина металів зосереджена у складі аніонних і нейтральних комплексних сполук, що утворюються внаслідок комплексоутворення за участі гумусових речовин і вуглеводів.

Ц и т у в а н н я: Жежеря В.А., Линник П.М. Особливості динаміки окремих елементів гідрохімічного режиму малих водойм урбанізованої території: співіснуючі форми металів. *Гідробіол. журн.* 2022. Т. 58. № 3. С. 97—119.

Ключові слова: водойми урбанізованої території, метали, форми знаходження, лабільна фракція, комплексні сполуки з різним знаком заряду, озера системи Опечень.

Сполуки металів у поверхневих водних об'єктах — невід'ємна компонента їхнього хімічного складу, який формується як природним, так і антропогенним шляхом. Природні джерела надходження металів до водойм і водотоків включають, передусім, їхнє вилуговання зі складу гірських порід і мінералів, а також з ґрунтів. Однак дуже часто метали потрапляють до поверхневих водних об'єктів внаслідок антропогенного впливу, зокрема зі стічними водами металургійних та металообробних підприємств, гальванічних цехів тощо.

Вважається, що в невеликих концентраціях більшість із них (Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, V, Cr, Ti, Ni, As, Sb) необхідні для розвитку і життєздатності водних організмів, але за підвищеного вмісту у водному середовищі стають токсичними [17, 23, 32]. Проте варто пам'ятати, що на токсичність металів істотним чином впливає ціла низка чинників і процесів [5, 32, 33, 36, 39]. До найважливіших чинників слід віднести рН води, окисно-відновний потенціал, наявність у воді неорганічних аніонів (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-) і розчинених органічних речовин (РОР), дрібнодисперсних частинок, твердість і лужність води, розчинений кисень і сульфідиди тощо [18, 30, 32, 36]. Серед процесів, що визначають форми знаходження металів у поверхневих водах, важливе місце посідають гідроліз, комплексоутворення за участі неорганічних і природних органічних лігандів, адсорбція на поверхні колоїдних і завислих часток, седиментація, окиснення або відновлення тих елементів, які можуть знаходитись у різних ступенях окиснення.

Загальновідомо, що токсичність металів значною мірою залежить від їхньої форми знаходження у воді. Найчастіше її пов'язують з наявністю у воді так званих вільних йонів металів або аквакомплексів. Зв'язування йонів металів у комплекси переважно з природними органічними лігандами поверхневих вод, зокрема з гумусовими речовинами (ГР), або на поверхні дрібнодисперсних часток внаслідок адсорбції зумовлює істотне зниження їхньої токсичності. Однак комплексоутворення за участі неорганічних лігандів, зокрема Cl^- -йонів, не завжди сприяє детоксикації металів [37].

Водночас, такі метали, як Hg, Cd, Pb, Sn, Al, та деякі інші відносять до групи токсичних, навіть за умови, що в природному водному середовищі вони знаходяться в незначних кількостях. Але варто додати, що вплив зазначених вище чинників і процесів розповсюджується і на ці метали, тому їхня токсичність може змінюватись. Утворення металоорганічних сполук за рахунок метилування, як це характерно для деяких із них (наприклад, Hg, Pb, Sn та деякі інші), навпаки, сприяє посиленню їхнього токсичного впливу на живі організми. Токсичність металів і металоїдів у різних ступенях окиснення (Cr(VI) і Cr(III), V(V) і V(IV), As(V) і As(III) та деякі інші) також істотно відрізняється [5, 13]. Отже, оцінка токсичності

металів лише на підставі результатів визначення їхнього загального вмісту у водному середовищі може призвести до некоректних висновків.

Останніми роками значна увага приділяється такій важливій характеристиці металів, як лабільність, яка, в свою чергу, може використовуватись для оцінки їхньої потенційної біодоступності, а зрештою, і токсичності для гідробіонтів [12, 16, 18, 31, 41, 43]. Раніше до лабільної фракції металів відносили переважно їхню частку, яка включала в себе вільні йони, але згодом це поняття стало розширюватись за рахунок включення гідроксокомплексів, комплексів з неорганічними та навіть з органічними лігандами за умови, що вони нестійкі і дисоціюють за найменшого порушення рівноважного стану [12, 28]. Неодноразово повідомлялось і про те, що важливе значення має молекулярна маса та знак заряду комплексних сполук металів, оскільки від цих характеристик значною мірою залежить можливість їхнього проникнення крізь біологічну мембрану. Сполуки з меншою молекулярною масою легше проникають крізь таку мембрану. Це ж саме може стосуватись і нейтральних комплексів металів, здатність яких до проникнення крізь біологічну мембрану вища порівняно із зарядженими сполуками. Тому важливим завданням стає визначення концентрації лабільної фракції металів, що не завжди вдається реалізувати належним чином через обмеженість більшості аналітичних методів у прямому вимірюванні її вмісту у природній воді [28]. Зрештою було визнано, що біодоступність характеризує, зазвичай, ту фракцію/частину металу, яка доступна для організму з різних форм його знаходження/джерел у водному середовищі [19]. Характерно, що біодоступність металів у поверхневих природних водах може зростати також внаслідок фотохімічної деструкції органічних речовин, з якими вони зв'язуються в комплекси [42]. Зазначена деструкція має тенденцію до посилення в умовах кліматичних змін. Ця проблема настільки актуальна, що останнім часом у низці наукових робіт зазначається необхідність включення даних стосовно співіснуючих форм металів і їхньої потенційної біодоступності у відповідні нормативні бази, з метою коректної оцінки якості води поверхневих водних об'єктів [30].

Поверхневі водні об'єкти урбанізованої території, до яких відносяться озера системи Опечень у м. Києві, в умовах мегаполісу зазнають помітного антропогенного впливу, що істотним чином відображається на хімічному складі води. Вони характеризуються незадовільним станом кисневого режиму, зниженням окисно-відновного потенціалу (Eh) у придонному горизонті озер аж до від'ємних значень, підвищеним вмістом солей, біогенних і органічних речовин тощо. До цього слід додати, що концентрації металів у воді зазначених озер також зависокі [3, 34].

Метою наших досліджень стало з'ясування сучасного стану озер системи Опечень за вмістом сполук алюмінію, феруму, мангану, купруму і хрому та встановлення основних чинників, які впливають на концентрацію і співвідношення їхніх різних форм у розчиненому стані.

Матеріал і методика досліджень

Дослідженнями металів (Al, Fe, Mn, Cu і Cr) у різні пори року було охоплено всі шість озер системи Опечень. Проби води відбирали з поверхневого ($\approx 0,5$ м від поверхні води) та придонного ($\approx 0,5$ м від поверхні донних відкладів) горизонтів, а також на різних глибинах через кожні 1—2 м за допомогою модифікованого батометра-склянки [9]. Зберігання і транспортування проб води здійснювали у поліпропіленових ємностях. Вилучення завислих речовин досягалось шляхом мембранної фільтрації з використанням нітроцелюлозних мембранних фільтрів Fioconi (КНР) з діаметром пор 0,45 мкм. Через такі фільтри пропускали по 1,0—1,5 дм³ свіжовідібраної води. Температуру і рН води та концентрацію розчиненого кисню вимірювали на місці відбору проб за допомогою мультифункціонального приладу AZ-86031 (КНР). Для контролю коректності результатів визначення O₂ зазначеним приладом використовували метод Вінклера [8]. Величини Eh-потенціалу вимірювали за допомогою мультифункціонального приладу Ezodo 7200 (Тайвань).

Концентрацію лабільної фракції розчинених металів визначали безпосередньо у фільтратах природної води у якомога стисліший проміжок часу та за відсутності будь-якої їхньої пробопідготовки. Загальний вміст розчинених металів у пробах води вимірювали після фотохімічного окиснення органічних речовин. Для цього у кварцові склянки об'ємом 50 см³ вносили 30—40 см³ фільтрованої води, а потім додавали по 3—5 крапель концентрованої H₂SO₄ градації «х.ч.» і 3—5 крапель 30 %-ного розчину H₂O₂. Опромінювання вмісту склянок здійснювали за допомогою ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000 протягом 2,0—2,5 год.

Розподіл розчинних сполук металів за знаком заряду досліджували за допомогою йонообмінної хроматографії, з використанням целюлозних йонітів ДЕАЕ (діетиламіноетилцелюлоза) і КМ (карбоксиметилцелюлоза) виробництва фірми SERVA. Для цього фільтрати природної води об'ємом 0,5—1,0 дм³ послідовно пропускали через скляні колонки, заповнені ДЕАЕ- і КМ-целюлозою. Елюювання здійснювали за допомогою розчинів 0,3 моль/дм³ NaOH, 0,02 моль/дм³ H₂SO₄ (тристадійне елюювання з колонки з ДЕАЕ-целюлозою) і 0,1 моль/дм³ HCl (елюювання з колонки з КМ-целюлозою). Послідовність роботи на колонках та елюювання описано нами раніше [27]. Отримували три фракції розчинених органічних речовин (РОР): кислотну, з переважанням у ній ГР, основну, в якій домінували білковоподібні речовини (БПР) і нейтральну, в якій знаходились в основному вуглеводи. У цих же фракціях містились відповідно аніонні, катіонні і нейтральні комплекси металів із зазначеними групами органічних речовин.

Концентрацію металів у фільтратах природної води до та після УФ-опромінювання, а також у фракціях РОР після їхнього розділення на колонках з целюлозними йонітами вимірювали наступними методами: алюмінію і феруму — фотометричним методом з використанням відповідно

хромазуролу S і о-фенантроліну [8, 11], купруму, мангану і хрому — хемілюмінесцентним методом [7, 25, 26].

Результати досліджень та їх обговорення

У цьому повідомлення основну увагу сконцентровано на результатах дослідження розчинної форми металів, зокрема лабільної фракції, та її сезонних і просторових змін, а також особливостей розподілу металів між аніонними, катіонними і нейтральними комплексами. Нижче (табл. 1—3) наведено дані щодо вмісту *лабільної фракції і розчинної форми металів* у цілому у воді озер системи Опечень (карту-схему зазначених водойм наведено нами раніше)¹.

Лабільна фракція і розчинна форма алюмінію і феруму та їхнє співвідношення. У досліджуваних озерах концентрація лабільної фракції і розчинної форми алюмінію (відповідно $Al_{\text{лаб}}$ і $Al_{\text{розч}}$) змінювалась в межах 0—42,0 і 6,2—80,0 мкг/дм³, а в р. Сирець — в інтервалі 0,0—35,9 і 37,9—104 мкг/дм³ (див. табл. 1). Істотних відмінностей між їхнім вмістом у поверхневому і придонному горизонтах води не спостерігалось. Зумовлено це тим, що міграція алюмінію з донних відкладів практично не відбувається, оскільки навіть в анаеробних умовах вона не збільшується. Лише істотне зниження рН води у придонному горизонті може бути причиною посиленого переходу алюмінію з донних відкладів у водне середовище, але воно, зазвичай, не характерне для озер системи Опечень.

У сезонному аспекті максимальні показники відносного вмісту $Al_{\text{лаб}}$ спостерігаються взимку і знаходяться в межах 16,3—89,0 % $Al_{\text{розч}}$, а навесні, влітку і восени — відповідно 0,0—29,8, 14,0—62,5 і 19,4—65,5 % $Al_{\text{розч}}$. В середньому частка $Al_{\text{лаб}}$ взимку, навесні, влітку і восени становила 51,6, 3,6, 32,5 і 39,9 % $Al_{\text{розч}}$.

Водночас, концентрація лабільного і розчинного феруму ($Fe_{\text{лаб}}$ і $Fe_{\text{розч}}$) у придонному шарі води верхніх чотирьох озер (Мінське, Лугове, Пташине і Андріївське) була в середньому в 1,7—8,4 і 1,4—5,7 разів вищою, ніж у поверхневому горизонті. Вміст $Fe_{\text{лаб}}$ у воді поверхневого і придонного горизонтів досліджуваних озер становив відповідно 17,4—353 і 14,8—3340 мкг/дм³, а $Fe_{\text{розч}}$ — 44,4—479 і 55,6—3394 мкг/дм³ (див. табл. 1). У воді р. Сирець концентрація $Fe_{\text{лаб}}$ і $Fe_{\text{розч}}$ також знаходилась у широкому інтервалі величин — 44,5—294 і 55,6—608 мкг/дм³.

Максимальні концентрації лабільного феруму спостерігались влітку і восени. У цей час його вміст у поверхневому і придонному горизонтах води знаходився в межах відповідно 47—353 і 79—3340 мкг/дм³ та в середньому становив 184 і 766 мкг/дм³ (рис. 1).

Частка лабільної фракції феруму завжди зростає від поверхневого шару води до дна. Якщо у поверхневому горизонті води відносний вміст $Fe_{\text{лаб}}$, окрім літнього періоду, не перевищував 50 % $Fe_{\text{розч}}$, то біля дна його частка у верхніх чотирьох озерах досягала 49—98,4 %, а у озерах Ки-

¹ Гідробіологічний журнал. 2022. Т. 58, № 2.

Таблиця 1
Концентрація лабільної фракції і розчинної форми алюмінію та феруму ($Al_{\text{лаб}}$ і $Al_{\text{розч}}$ та $Fe_{\text{лаб}}$ і $Fe_{\text{розч}}$) у воді озер системи Опечень і гирла р. Сирець протягом 2021 р.

Озера	$Al_{\text{лаб}}$		$Al_{\text{розч}}$, мкг/дм ³	$Fe_{\text{лаб}}$		$Fe_{\text{розч}}$, мкг/дм ³
	мкг/дм ³	% $Al_{\text{розч}}$		мкг/дм ³	% $Fe_{\text{розч}}$	
Мінське	<i>n</i>	7,6–25,2	25,5–40,8	17,4–150	51,8	44,4–311
	<i>đ</i>	14,4	33,2	84,5		163
Лугове	<i>n</i>	2,1–29,4	28,5–64,0	269–1593	76,6	381–1906
	<i>đ</i>	19,1	43,9	711		928
Пташине	<i>n</i>	0,0–13,1	23,4–46,8	235–282	65,4	55,6–382
	<i>đ</i>	9,7	26,9	119		182
Пташине	<i>n</i>	0,0–34,5	14,5–69,0	74,1–427	57,6	118,5–710
	<i>đ</i>	17,8	50,7	220		382
Андріївське	<i>n</i>	0,0–21,1	29,7–65,7	25,6–353	80,3	55,6–376
	<i>đ</i>	10,6	26,8	157,3		195,8
Андріївське	<i>n</i>	0,0–30,3	33,8–79,0	66,7–3340	95,0	96,3–3394
	<i>đ</i>	16,8	32,9	1048		1102
Кирилівське	<i>n</i>	0,0–42,0	15,2–64,1	25,8–170	53,3	51,8–401
	<i>đ</i>	15,8	35,2	96,0		180
Кирилівське	<i>n</i>	0,0–26,0	46,2–74,0	44,8–308	62,3	66,7–517
	<i>đ</i>	12,6	21,0	160		257
Кирилівське	<i>n</i>	0,0–16,2	14,5–75,7	22,3–132	36,6	51,8–447
	<i>đ</i>	8,5	18,5	65,1		178

Продовження табл. 1

Озера	Al _{лаб}		Al _{розн} , мкг/дм ³	Fe _{лаб}		Fe _{розн} , мкг/дм ³
	мкг/дм ³	% Al _{розн}		мкг/дм ³	% Fe _{розн}	
Йорданське	δ	0,0–13,0 6,8	13,4	17,2–80,0 50,5	14,8–206 97,3	55,6–492 187
	и	0,0–23,7 8,3	25,3	6,2–68,4 32,8	22,4–194 74,2	55,6–479 170
р. Сирець	δ	2,1–30,1 16,0	40,2	18,6–73,7 39,7	33,3–170 85,5	63,0–472 181
	и	0,0–35,9 22,0	38,0	37,9–104 58,0	44,5–294 161	55,6–608 272

Примітка. Тут і в табл. 2, 3: и і δ — відповідно поверхневий і придонний горизонти води; над рискою — граничні величини, під рискою — усереднені значення. Розрахунок відносного вмісту лабільної фракції наведено у відсоткових частках від усередненої концентрації розчинної форми кожного з металів.

Таблиця 2
Концентрація лабільної фракції і розчинної форми марганцу та кобальту (Mn_{лаб} і Mn_{розн} та Cu_{лаб} і Cu_{розн}) у воді озер системи Опечень і гирла р. Сирець протягом 2021 р.

Озера	Mn _{лаб}		Mn _{розн} , мкг/дм ³	Cu _{лаб}		Cu _{розн} , мкг/дм ³
	мкг/дм ³	% Mn _{розн}		мкг/дм ³	% Cu _{розн}	
Мінське	и	0,1–64,5 22,4	35,2	38,7–106 63,7	15–16,0 9,0	10,8–42,7 31,8
	δ	173,6–572 285	55,8	207,6–688 511	2,5–26,4 5,2	7,7–39,2 19,7

Продовження табл. 2

Озера	Мп _{лаб}		Мп _{розч} , мкг/дм ³	Мп _{розч} , мкг/дм ³	Сп _{лаб}		Сп _{розч} , мкг/дм ³
	мкг/дм ³	% Мп _{розч}			мкг/дм ³	% Сп _{розч}	
Лугове	п	10,6–157	54,3	33,0–163	2,0–214	17,8	119–38,1
	ð	515 145,4–898	53,2	94,9 412–1090	4,8 1,6–14,9	14,8	26,9 6,4–59,2
Пташине	п	475 26,0–138,8	37,8	893 57,4–286	4,4 13–14,9	19,0	29,7 6,5–28,2
	ð	565 84,0–1277	36,4	149,5 176,4–3086	3,7 18–13,9	16,0	19,5 6,2–20,6
Андріївське	п	546 10,3–120	52,4	1501 55,4–127	2,6 15–13,9	14,5	16,3 11,4–48,1
	ð	46,7 130–425	48,1	89,1 192,0–796	3,6 13–11,8	12,9	24,9 4,6–21,4
Кирилівське	п	239 1,4–160	71,2	497 15,7–166	2,3 2,0–15,2	13,6	17,8 9,6–54,4
	ð	541 83,9–350	37,7	76,0 363,2–1164	4,0 15–12,7	20,6	29,4 8,0–42,3
Йорданське	п	265 10,0–295	65,7	702 17,2–306	5,1 2,0–14,9	19,4	24,8 8,6–18,4
	ð	82,2 207–998	53,3	125,1 308,5–1340	3,2 13–11,4	17,2	16,5 7,0–17,7
р. Сирець	п	450 47,6–235	62,7	844 118,7–254	2,5 2,0–11,8	51,7	14,5 8,0–19,2
		110,4		176	7,6		14,7

рилівському і Йорданському, за сприятливішого кисневого режиму навесні (вміст O_2 5,0—6,5 мг/дм³) — лише 19—34,7 % $Fe_{розч}$ (рис. 2).

Найбільша частка $Fe_{лаб}$ у воді як поверхневого, так і придонного горизонтів озер спостерігалась влітку і становила відповідно 61,6—89,4 і 73,7—94,3 % $Fe_{розч}$. Хоча доволі значною вона була у воді придонного горизонту і взимку — 61,2—93,8 % $Fe_{розч}$ (див. рис. 2). За усередненими показниками для всіх досліджуваних озер частка $Fe_{лаб}$ взимку, навесні, влітку і восени становила 43,5, 40,7, 76,6 і 39,3 % $Fe_{розч}$.

Необхідно зазначити, з одного боку, що визначення $Fe_{лаб}$ проводилось безпосередньо у фільтраті води досліджуваних озер за допомогою фотометричного методу, який дозволяє визначати ту частину феруму, яка могла знаходитись навіть у складі комплексних сполук з РОР різної хімічної природи, але менш стійких, ніж комплекси $Fe(II)$ з о-фенантроліном. Звідси цілком очевидно, що отримані результати можуть бути певною мірою завищеними. З іншого боку, зв'язування феруму в комплекси могло бути не настільки активним, зважаючи на забруднення озер і порівняно невисокі концентрації основних груп природних органічних речовин, здатних до комплексоутворення. На жаль, це питання потребує додаткових досліджень. У нашому розпорядженні наявні лише дані стосовно розподілу феруму, як і інших металів, між аніонними, катіонними і нейтральними комплексами, які обговорюватимемо нижче. Вони можуть бути корисними для розуміння того, що певна частина феруму у їхньому складі визначається як $Fe_{лаб}$.

Зростання абсолютного і відносного вмісту $Fe_{лаб}$ у придонному шарі води пов'язане з його надходженням з донних відкладів за дефіциту роз-

Таблиця 3

Концентрація розчинної форми хрому ($Cr_{розч}$) у воді озер системи Опечень і гирла р. Сирець протягом 2021 р.

Озера		$Cr_{розч}$, мкг/дм ³	Озера		$Cr_{розч}$, мкг/дм ³
Мінське	<i>n</i>	$\frac{1,6-26,8}{11,5}$	Андріївське	<i>n</i>	$\frac{3,4-14,0}{8,8}$
	∂	$\frac{5,9-136}{51,0}$		∂	$\frac{4,0-16,0}{11,8}$
Лугове	<i>n</i>	$\frac{3,6-14,3}{8,8}$	Кирилівське	<i>n</i>	$\frac{3,6-14,3}{10,4}$
	∂	$\frac{6,7-28,7}{18,7}$		∂	$\frac{2,9-17,5}{8,4}$
Пташине	<i>n</i>	$\frac{2,4-19,9}{8,8}$	Йорданське	<i>n</i>	$\frac{2,7-11,1}{7,2}$
	∂	$\frac{6,0-53,5}{29,4}$		∂	$\frac{2,7-26,0}{10,1}$
р. Сирець	<i>n</i>	$\frac{8,6-84,4}{32,8}$			

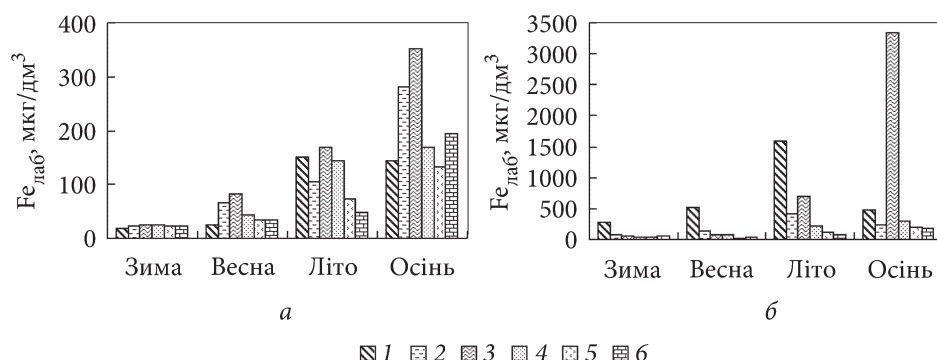


Рис. 1. Концентрація лабільної фракції феруму ($Fe_{\text{лаб}}$) у поверхневому (а) і придонному (б) горизонтах води озер системи Опечень протягом 2021 р. Тут і на рис. 2—10: 1, 2, 3, 4, 5, 6 — відповідно озера Мінське, Лугове, Пташине, Андріївське, Кирилівське і Йорданське

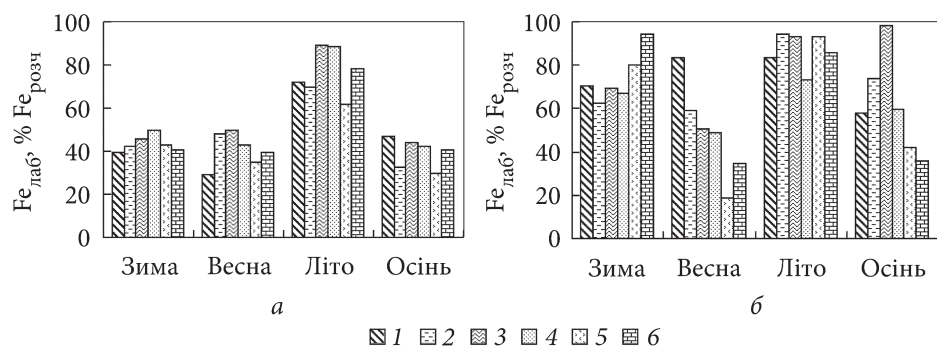


Рис. 2. Частка лабільної фракції феруму ($Fe_{\text{лаб}}$) у воді поверхневого (а) і придонного (б) горизонтів озер системи Опечень протягом 2021 р.

чиненого кисню переважно у вигляді гідросокомплексів, а у поверхневому шарі води — напевно, за рахунок утворення слабких комплексних сполук з РОР. У розчиненому стані за значень рН поверхневих вод та залежно від Eh-потенціалу він може знаходитись у ступені окиснення +2 і +3 у вигляді наступних співіснуючих форм: гідросокомплексів $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_3]^0$, $[FeOH]^+$, комплексів з неорганічними лігандами $[FeHPO_4]^0$, з ГР, органічними кислотами і вуглеводами. У відновлювальних умовах та за дефіциту розчиненого кисню ферум знаходиться у ступені окиснення +2 [5, 40]. Стверджується зокрема, що вже за Eh-потенціалу, нижчого ніж 200 мВ, Fe(III) у донних відкладах відновлюється до Fe(II) і надходить до порової та придонної води [40]. Під час зростання вмісту розчиненого кисню у воді відбувається швидке окиснення Fe(II) до Fe(III). Однак, через наявність у поверхневих водах РОР, окиснення Fe(II) відбувається повільніше, ніж у чистих водних розчинах. Відновлена форма феруму стабілізується у воді внаслідок його зв'язування у комплекси з РОР. З цієї ж причини знижується його хімічна активність [5, 33].

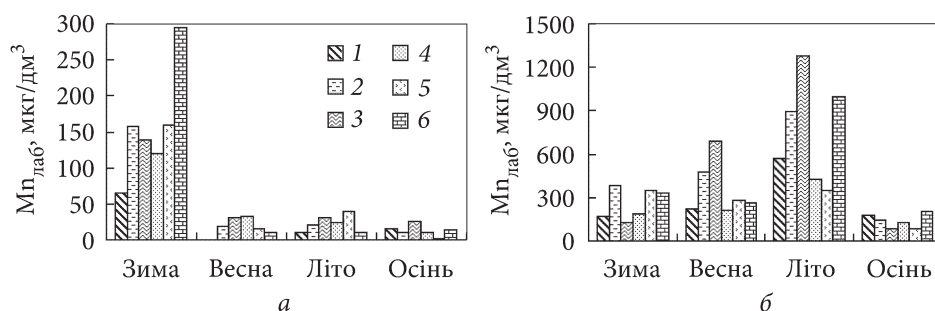


Рис. 3. Концентрація лабільної фракції мангану ($Mn_{\text{лаб}}$) у воді поверхневого (а) і придонного (б) горизонтів озер системи Опечень протягом 2021 р.

Значну роль у стабілізації Fe(II) відіграють ГР, передусім фульвокислоти [1, 4, 5, 22, 29, 33]. Ці природні органічні кислоти характеризуються відновлювальними властивостями, тому здатні відновлювати Fe(III) до Fe(II), з подальшим його зв'язуванням у комплекси [5]. Загальновідомо, що у поверхневих водах з підвищеним вмістом ГР утворюються змішані гідроксофульватні комплекси феруму, які відрізняються високою стійкістю [1, 33].

Лабільна фракція і розчинна форма мангану і купруму та їхнє співвідношення. Концентрація лабільної фракції і розчинної форми мангану ($Mn_{\text{лаб}}$ і $Mn_{\text{розч}}$) також знаходиться у широкому інтервалі величин. Подібно до феруму, спостерігається зростання їхнього вмісту у придонному шарі води. Вміст $Mn_{\text{лаб}}$ у поверхневому горизонті води і біля дна становив відповідно 0,1—295 і 83,9—1277 мкг/дм³, а концентрація розчинного мангану коливалась у межах 15,7—306 і 176,4—3086 мкг/дм³ (див. табл. 2).

Нижче наведено результати досліджень сезонних змін концентрації $Mn_{\text{лаб}}$ у воді озер системи Опечень (рис. 3). Можна пересвідчитись, що у воді поверхневого горизонту максимальний вміст цієї форми був узимку, що зумовлено низькою концентрацією розчиненого у воді кисню в цей період. У воді придонного горизонту максимальні показники вмісту $Mn_{\text{лаб}}$ характерні для літньої пори, коли протягом тривалого періоду формувались анаеробні умови, за яких відбувається відновлення Mn(IV) до Mn(II). Відповідні показники концентрації становили 64,5—295 і 350—1277 мкг/дм³ (див. рис. 3).

Максимальна частка $Mn_{\text{лаб}}$ спостерігалась взимку у всій товщі води досліджуваних озер та становила 74,8—98,4 % $Mn_{\text{розч}}$, досягаючи в середньому 92,4 % $Mn_{\text{розч}}$ (рис. 4). Навесні, влітку і восени відносний вміст $Mn_{\text{лаб}}$ у поверхневому шарі води істотно знижується, досягаючи відповідно 0,3—59,6, 18,1—63,3 і 2,3—14,6 % $Mn_{\text{розч}}$, тоді як біля дна частка зазначеної фракції мангану навесні і влітку залишалась переважно високою — 44,1—86,1 % $Mn_{\text{розч}}$, і лише восени вона істотно знижувалась (див. рис. 4).

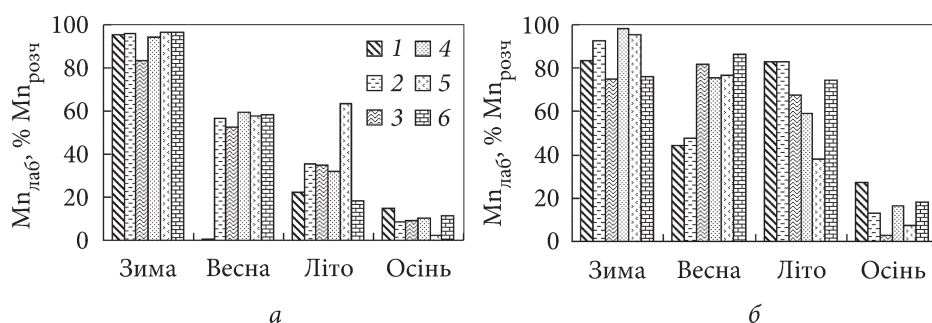


Рис. 4. Частка лабільної фракції мангану ($Mn_{\text{лаб}}$) у воді поверхневого (а) і придонного (б) горизонтів озер системи Опечень протягом 2021 р.

У воді р. Сирець вміст $Mn_{\text{лаб}}$ і $Mn_{\text{розч}}$ був приблизно в тих самих межах, що й у поверхневому шарі води озер, досягаючи максимальних величин взимку (див. табл. 2).

Домінування лабільної фракції у складі розчинної форми характерне для мангану, оскільки цей метал значно меншою мірою зв'язується у комплекси з природними РОР поверхневих вод. Істотне зростання вмісту $Mn_{\text{лаб}}$ у придонному шарі води зумовлене його надходженням до водного середовища з донних відкладів, головним чином у вигляді аква-йонів і гідросокомплексів, за дефіциту розчиненого кисню і зниження Eh-потенціалу. Причому відновлення $Mn(IV)$ до $Mn(II)$ у донних відкладах відбувається легше, ніж $Fe(III)$ до $Fe(II)$.

Відомо, що манган у поверхневих водах знаходиться найчастіше у ступенях окиснення +2 (розчинна форма) і +4 (зависла форма) [5, 14, 20, 35]. Мігрує у розчиненому, завислому і колоїдному станах. У розчиненому стані він може знаходитись у вигляді аквайонів Mn^{2+} , гідросокомплексів $[MnOH]^+$ і $[Mn(OH)_2]^0$, комплексів з неорганічними лігандами $[MnHCO_3]^+$, $[MnCO_3]^0$, $[MnSO_4]^0$ та деяких інших, а також комплексів з органічними лігандами (фульвокислоти, гумінові кислоти, органічні кислоти, вуглеводи). За підвищеного вмісту ГР у воді, як це характерно для річок басейну р. Прип'яті, манган зв'язується з ними у комплексні сполуки, і тоді частка $Mn_{\text{лаб}}$ залишається невисокою [27].

Для озер системи Опечень характерні підвищені концентрації як лабільної фракції купруму ($Cu_{\text{лаб}}$), так і його розчинної форми ($Cu_{\text{розч}}$). Так, вміст $Cu_{\text{лаб}}$ знаходиться в межах 1,3—26,4 мкг/дм³, а $Cu_{\text{розч}}$ — 4,6—59,2 мкг/дм³. За усередненими показниками вмісту у воді озер $Cu_{\text{лаб}}$ і $Cu_{\text{розч}}$ мало відрізняються між собою у поверхневому і придонному горизонтах (див. табл. 2).

В сезонному аспекті вирізняються значно більші концентрації фракції $Cu_{\text{лаб}}$ взимку і навесні, коли вона ще не так активно асимілюється гідробіонтами, а можливо і проявляє на них токсичний вплив (рис. 5). Частка $Cu_{\text{лаб}}$ за усередненими показниками становить 12,9—28,3 % $Cu_{\text{розч}}$ (див. табл. 2). Зазвичай вона дещо нижча у воді придонного горизонту.

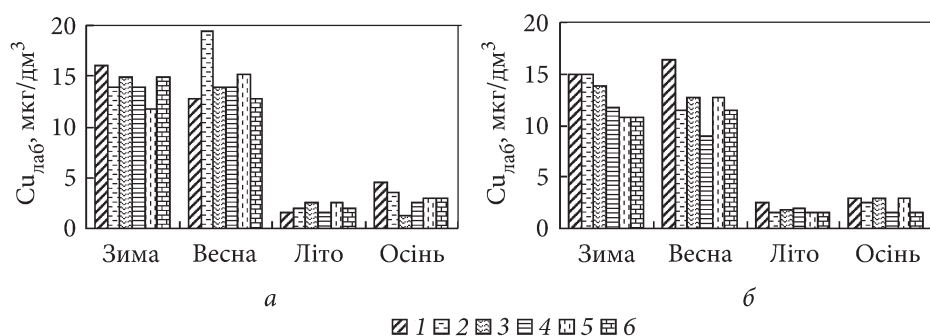


Рис. 5. Концентрація лабільної фракції купруму ($Cu_{\text{лаб}}$) у воді поверхневого (а) і придонного (б) горизонтів озер системи Опечень у різні пори 2021 р.

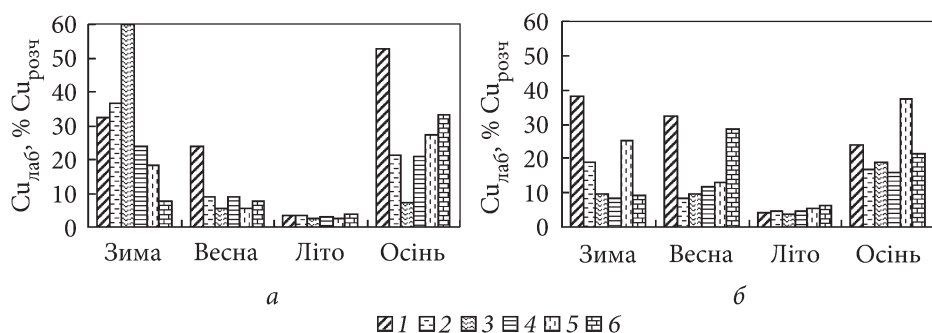


Рис. 6. Частка лабільної фракції купруму ($Cu_{\text{лаб}}$) у воді поверхневого (а) і придонного (б) горизонтів озер системи Опечень у різні пори 2021 р.

Якщо брати до уваги сезонний аспект, то найбільша частка $Cu_{\text{лаб}}$ у воді поверхневого горизонту припадає на осінньо-зимову пору року (рис. 6). Навесні і влітку вона істотно знижується. У воді придонного горизонту озер частка $Cu_{\text{лаб}}$ виявилась дещо нижчою порівняно з поверхневим горизонтом, а найменші її значення було виявлено влітку.

Порівняно низькі показники відносного вмісту $Cu_{\text{лаб}}$ характерні для цього металу і в інших поверхневих водних об'єктах, які нами досліджувались раніше, у тому числі у водосховищах Дніпровського каскаду [24]. Це свідчить про те, що $Cu(II)$ активно зв'язується у комплекси з природними РОР, що буде показано нижче при аналізі його розподілу між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи. Лише у воді р. Сирець частка $Cu_{\text{лаб}}$ становила в середньому більше 50 % $Cu_{\text{розч}}$ (див. табл. 2). Загалом, у забруднених річках така ситуація можлива. Наприклад, у воді р. Либідь (м. Київ) максимальна частка $Cu_{\text{лаб}}$ досягала 61,2—100 % $Cu_{\text{розч}}$ [2].

Розчинна форма хрому. Дослідження хрому зводились в основному до визначення загального вмісту його розчинної форми ($Cr_{\text{розч}}$) та роз-

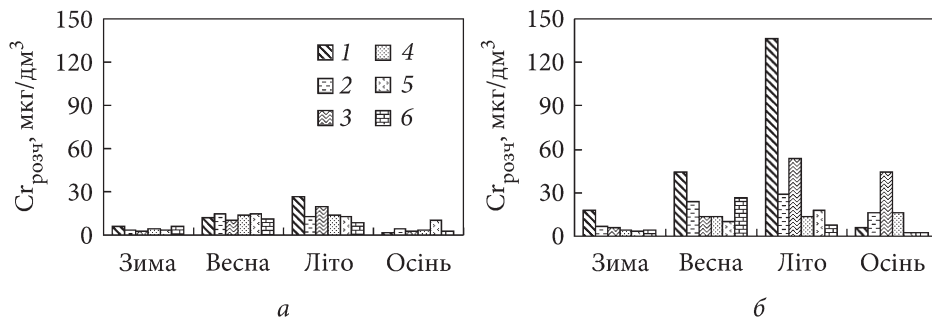


Рис. 7. Концентрація розчинної форми хрому ($Cr_{розч}$) у воді поверхневого (а) і придонного (б) горизонтів озер системи Опечень у різні пори 2021 р.

поділу між комплексними сполуками з різним знаком заряду. Концентрацію лабільної фракції хрому ($Cr_{лаб}$) не визначали, оскільки хемілюмінесцентний метод не дає можливості її вимірювати безпосередньо у фільтраті природної води через заважаючий вплив органічних речовин [26].

Концентрація $Cr_{розч}$ у поверхневому і придонному горизонтах води озер Опечень змінювалась в межах 1,6—26,8 і 2,7—136 $мкг/дм^3$, а у гирлі р. Сирець вона становила 8,6—84,4 $мкг/дм^3$ (див. табл. 2). Найістотніші відмінності за вмістом $Cr_{розч}$ з глибиною спостерігались у верхніх трьох озерах каскаду навесні, влітку і восени, що, напевно, було пов'язано із забрудненням їхнього водного середовища сполуками хрому, особливо біля дна (рис. 7).

Вплив концентрації кисню і окисно-відновного потенціалу на вміст феруму і мангану у воді озер. У результаті проведених досліджень встановлено, що протягом 2021 р. у придонному шарі води озер системи Опечень домінували перехідні окиснювально-відновлювальні та відновлювальні умови, про що свідчить дефіцит розчиненого кисню (0—5,4 $мг/дм^3$, або 0—44 % насичення) і порівняно низькі величини Eh-потенціалу (-129÷69 мВ; рис. 8).

Взимку зазначені умови були характерними для всієї товщі води досліджуваних озер (O_2 — 2,0—4,3 $мг/дм^3$, Eh — -129÷66 мВ). За таких умов відбувалось вторинне забруднення водного середовища сполуками Fe (II, III) (380—3394 $мкг/дм^3$) і Mn(II) (280—3086 $мкг/дм^3$) (рис. 9). У поверхневому шарі води з весни до осені, навпаки, був достатній вміст кисню і навіть спостерігалось перенасичення ним води (12,1—16,2 $мг/дм^3$, або 107—175 % насичення) (див. рис. 8). За окиснювальних умов вміст Fe і Mn знижувався і становив у середньому 85—479 $мкг/дм^3$ та 16—286 $мкг/дм^3$ (див. рис. 9).

Тривала киснева стратифікація, зниження рН води та Eh-потенціалу стали причиною істотного зростання концентрації $Mn_{розч}$ з глибиною. Це наочно ілюструють відповідні дані, наведені на рисунку 10. Подібні зміни концентрації $Fe_{розч}$ з глибиною характерні і для феруму, але в дещо мен-

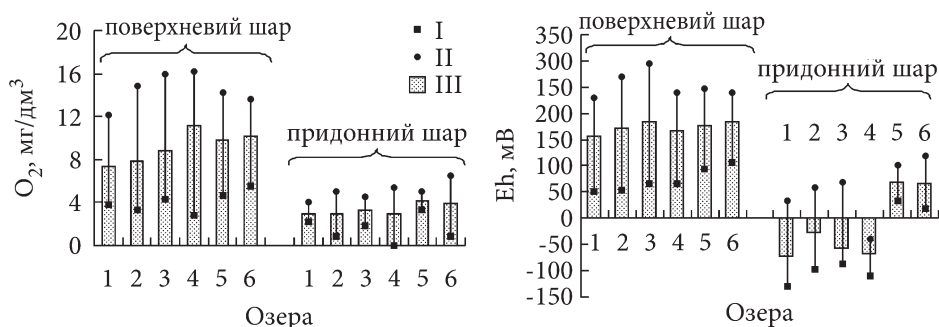


Рис. 8. Зміна концентрації розчиненого кисню і величин Eh-потенціалу у воді озер системи Опечень протягом 2021 р. Тут і на рис. 9: I, II і III — відповідно граничні і усереднені величини

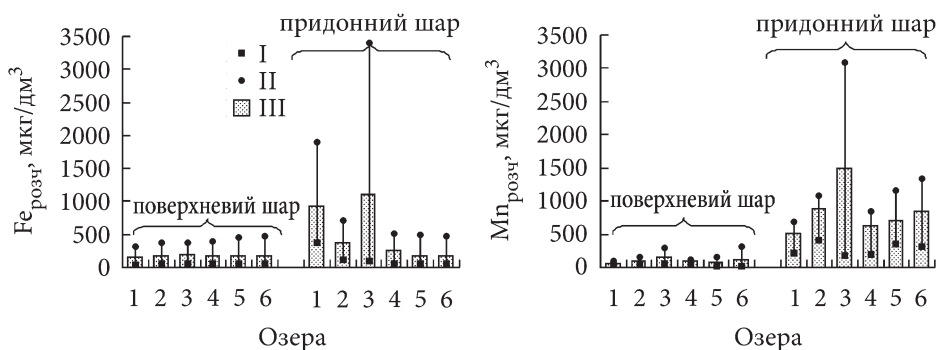


Рис. 9. Зміна концентрації розчинної форми феруму і мангану ($Fe_{розч}$ і $Mn_{розч}$) у воді озер системи Опечень протягом 2021 р.

шій мірі. Зумовлено це тим, що, як зазначалось вище, відновлення $Mn(IV)$ відбувається легше, ніж $Fe(III)$, у відповідних їхніх оксидах.

Під час аналізу змін величин Eh-потенціалу, концентрації розчиненого кисню і їхнього впливу на вміст лабільної фракції і розчинної форми досліджуваних металів з глибиною було встановлено певні закономірності. За від'ємних величини Eh-потенціалу і дефіциту розчиненого кисню спостерігалось зростання вмісту сполук Fe^{2+} і Fe^{3+} та, відповідно, $Fe_{лаб}$, до складу якого входять зазначені сполуки, а також $Mn_{лаб}$ (рис. 11). Водночас, на концентрацію $Al_{лаб}$ і $Cr_{розч}$ згадані вище чинники практично не впливали. Певною мірою це стосується і $Cu_{лаб}$ та $Cu_{розч}$. Хоча за наявності сірководню та сульфідів у придонному горизонті води концентрація як $Cu_{лаб}$, так і $Cu_{розч}$ може істотно знижуватись завдяки утворенню слабо розчинних сульфідів купруму, як це раніше мало місце в оз. Тельбін (м. Київ) [45].

Отже, наведені на рисунках 10 і 11 результати досліджень свідчать про те, що високі концентрації феруму і мангану у придонному горизонті води озер завжди матимуть місце через високий рівень їхнього забруд-

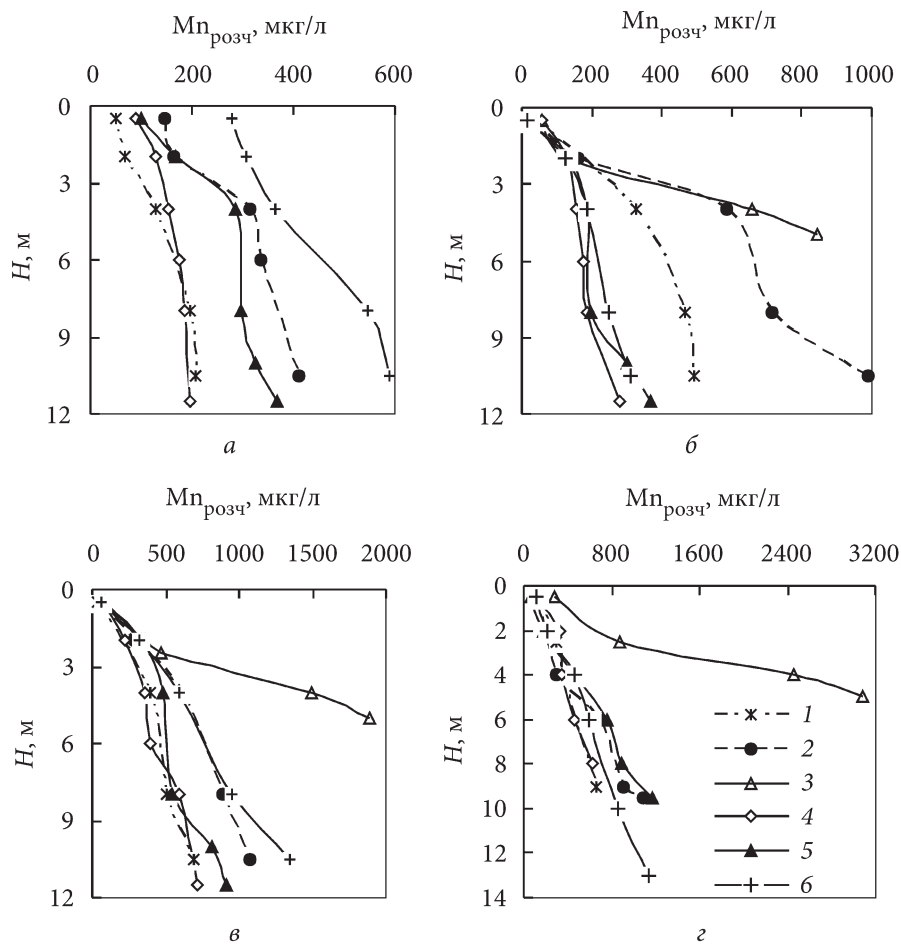


Рис. 10. Зміна концентрації $Mn_{розч}$ залежно від глибини у воді озер системи Опечень у різні пори 2021 р.: а, б, в, г — зима, весна, літо, осінь

нення. Проявлятиметься це, передусім, через низький вміст розчиненого кисню, зниження рН води та Eh-потенціалу, за умови, що не вживатимуться різноманітні заходи з «оздоровлення» озер. Одним із таких важливих заходів слід розглядати штучну аерацію водойм, позитивні наслідки якої висвітлюються у низці робіт, присвячених цій проблемі [15, 21, 38, 44]. Саме штучна аерація може бути важливим чинником у зниженні концентрації мангану і феруму у воді досліджуваних озер та позитивно впливати на інші показники якості водного середовища, як це вже встановлено на прикладі оз. Тельбін (м. Київ), де працюють аератори [45].

Розподіл металів між комплексними сполуками з РОР різної хімічної природи. За результатами досліджень з використанням іонообмінної хроматографії було встановлено, що розчинні метали, окрім мангану, знаходились головним чином у складі комплексних сполук з РОР аніон-

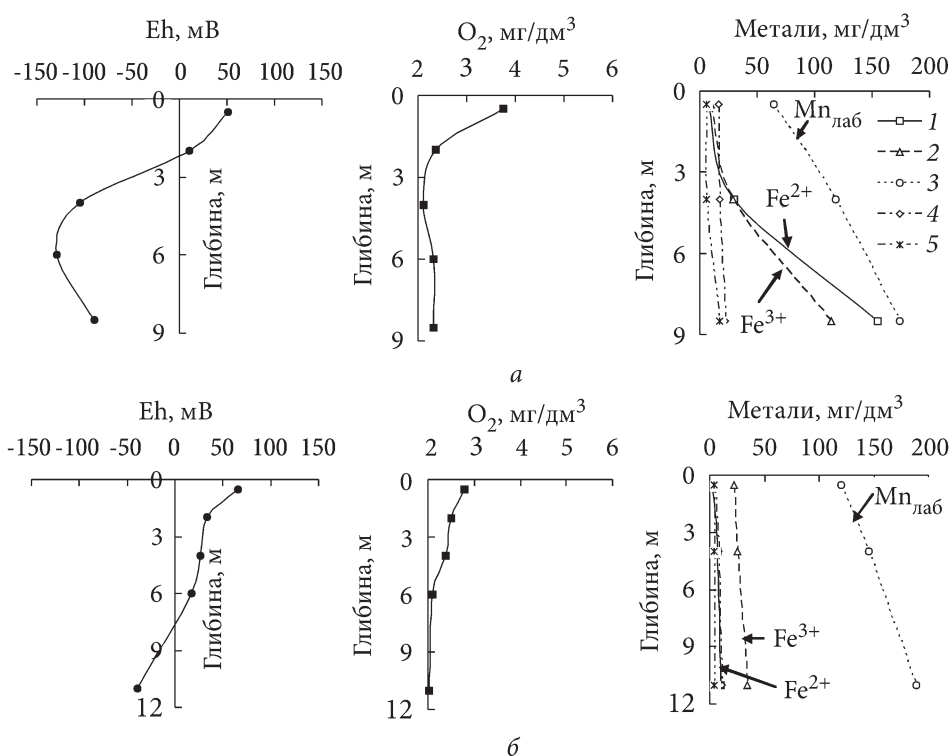


Рис. 11. Вплив величин Eh-потенціалу і вмісту розчиненого кисню на концентрацію Fe²⁺(1), Fe³⁺(2), Mn_{лаб} (3), Al_{лаб} (4) і Cr_{розч} (5) з глибиною у воді озер Мінське (а) і Андріївське (б) взимку 2021 р.

ної або нейтральної груп, тобто входили до складу комплексних сполук відповідно з ГР і вуглеводами (рис. 12).

Так, за усередненими показниками протягом року у складі аніонних комплексів виявлено 42,7 % розчинного алюмінію, 34,4 % розчинного феруму, 41,3 % розчинного купруму, 28,9 % розчинного мангану і 45,3 % розчинного хрому. Відповідно, у складі катіонних сполук знаходилось 19,5 % розчинного алюмінію, 9,9 % розчинного феруму, 6,2 % розчинного купруму, 29,6 % розчинного мангану і 8,9 % розчинного хрому. У складі нейтральних комплексів частка розчинених металів складала 37,9, 55,7, 52,5, 41,5 і 45,8 % відповідно для Al, Fe, Cu, Mn і Cr. Не виключено, що певна частина досліджуваних металів у складі нейтральної фракції могла знаходитись у вигляді гідроксокомплексів і комплексних сполук з неорганічними лігандами з нейтральним знаком заряду. Це особливо може бути характерним для мангану, оскільки він меншою мірою, порівняно з іншими металами, зв'язується у комплекси з РОР, навіть з ГР [5].

В сезонному аспекті видно деяке збільшення частки металів у складі нейтральної фракції влітку і восени, що пов'язано зі зростанням у цей період вмісту вуглеводів, з якими метали зв'язуються в комплекси. Чітко

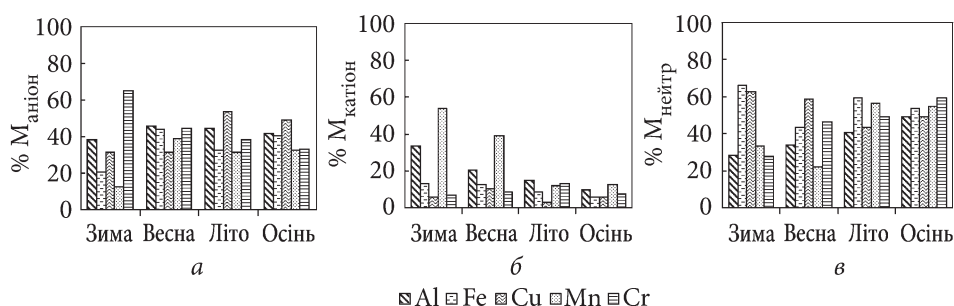


Рис. 12. Сезонні зміни частки розчинених металів у складі комплексних сполук з РОР аніонної (а), катіонної (б) і нейтральної (в) груп у воді поверхневого горизонту за усередненими показниками для всіх досліджуваних озер протягом 2021 р.

видно зниження відносного вмісту алюмінію і мангану у складі катіонної фракції та збільшення у складі нейтральної фракції від весни до осені (див. рис. 12). У випадку з манганом це пов'язано зі зниженням вмісту позитивно заряджених аква-йонів та гідроксокомплексів за зростання вмісту у воді розчиненого кисню.

Завищені результати вимірювання концентрації лабільної фракції алюмінію і феруму за допомогою методик фотометричного аналізу можуть бути зумовлені тим, що нейтральні комплекси цих металів з вуглеводами слід розглядати як менш стійкі порівняно з аніонними комплексами, що утворюються за участі ГР. Тому можна припустити, що обидва метали у їхньому складі визначаються фотометрично, створюючи враження, що це якраз і є їхня лабільна фракція. Цілком можливо, що певна частина зазначених металів у складі катіонної групи також визначається фотометричним методом. Для вирішення цієї проблеми необхідні додаткові дослідження. В той же час, хемілюмінесцентний метод визначення феруму, як показали результати раніше проведених досліджень, не дає таких зависоких значень концентрації $Fe_{\text{лаб}}$ [6, 10]. Пряме хемілюмінесцентне визначення мангану у фільтрах природної води без її пробопідготовки, навпаки, показує, що цей метал знаходиться більшою мірою у складі лабільної фракції. Тому ми схильні вважати, що хемілюмінесцентним методом визначається та частина мангану, яка зосереджена в катіонній (найімовірніше, це гідроксокомплекси мангану) та нейтральній (очевидно, це гідроксокомплекси з нейтральним знаком заряду та слабо стійкі комплекси з вуглеводами) фракціях. У сумі частка мангану у цих двох фракціях для всіх досліджуваних озер складає протягом року в середньому близько 70 % $Mn_{\text{розч}}$, а результати визначення $Mn_{\text{лаб}}$ хемілюмінесцентним методом показують, що його частка за середніми показниками перевищує 50 % $Mn_{\text{розч}}$. Можна припустити, що деяка частина мангану у складі нейтральних комплексів не визначається хемілюмінесцентним методом. Однозначної відповіді на ці питання на даному етапі досліджень отримати неможливо.

У випадку з купрумом отримано найменші показники відносного вмісту $Cu_{\text{лаб}}$ як прямим хемілюмінесцентним методом, так і за результатами досліджень розподілу цього металу між аніонними, катіонними і нейтральними сполуками. У першому випадку частка $Cu_{\text{лаб}}$ за весь рік для всіх озер становить у середньому близько 18 % $Cu_{\text{розч}}$, а у другому, якщо брати до уваги лише сполуки катіонної природи, — трохи більше 6 % $Cu_{\text{розч}}$. Тобто знову маємо деяку розбіжність, яка цілком можлива за рахунок визначення певної частини купруму у складі нейтральних комплексів за умови прямого хемілюмінесцентного вимірювання. Можливо, це пов'язано з порушенням рівноваги у процесі визначення, адже воно відбувається у сильно лужному середовищі за рН 11,4—11,6 [25].

Висновки

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про те, що озера системи Опечень за вмістом у воді металів, як і багатьох інших хімічних речовин, відносяться до категорії забруднених водойм. При цьому важливо було встановити частку лабільної фракції у загальному балансі розчинної форми досліджуваних металів, оскільки саме вона визначає потенційну біодоступність, а зрештою, і потенційну токсичність для гідробіонтів. Для одних металів (Al, Fe, Mn) частка лабільної фракції виявилась доволі високою, тоді як для інших (Cu) — порівняно низькою. Значною мірою це залежить від хімічних властивостей самих металів та їхньої здатності до утворення комплексних сполук з природними органічними лігандами. Очевидно, що децю завищені результати стосовно лабільної фракції отримано для алюмінію і феруму, оскільки її концентрацію встановлювали за допомогою методик фотометричного аналізу, які не забезпечують повною мірою надійність визначення через їхню обмеженість.

Тривала киснева стратифікація в озерах, яка проявляється високим вмістом кисню у поверхневому горизонті та низькими його показниками у придонній воді, помітне зниження рН води та окисно-відновного потенціалу аж до від'ємних значень у придонному горизонті стали причиною накопичення відновлених форм мангану і феруму. Як наслідок, їхня концентрація істотно зростала та значно перевищувала вміст цих металів у воді поверхневого шару. Водночас, вплив зазначених чинників на концентрацію інших досліджуваних металів виявився незначним.

Аналіз результатів дослідження розподілу металів серед комплексних сполук з природними органічними лігандами показав, що більша їхня частина знаходилась у складі аніонних і нейтральних комплексів. Отже, комплексоутворення відбувається переважно за участі в ньому гумусових речовин та вуглеводів. За усередненими показниками протягом року у складі аніонних комплексів виявлено 42,7 % $Al_{\text{розч}}$, 34,4 % $Fe_{\text{розч}}$, 41,3 % $Cu_{\text{розч}}$, 28,9 % $Mn_{\text{розч}}$ і 45,3 % $Cr_{\text{розч}}$. У складі нейтральних комплексів частка металів протягом року в середньому складала: 37,9 % $Al_{\text{розч}}$, 55,7 % $Fe_{\text{розч}}$, 52,5 % $Cu_{\text{розч}}$, 41,5 % $Mn_{\text{розч}}$ і 45,8 % $Cr_{\text{розч}}$. Оскільки нейтральні комплекси металів слід розглядати як менш стійкі порівняно з аніонними, що

зумовлено здатністю вуглеводів до біодеградації, то цілком очевидно, що метали у їхньому складі можуть вважатись як частина лабільної фракції.

Отримані результати свідчать про те, що система озер Опечень потребує розробки та впровадження науково обґрунтованих заходів стосовно їхнього «оздоровлення». Це дало б можливість істотно знизити концентрацію в них не лише металів, а й інших хімічних речовин, зокрема сполук азоту та органічних речовин. Одним із важливих заходів слід розглядати штучну аерацію водойм, яка б сприяла істотному зростанню концентрації в них кисню, запобігала б тривалій температурній та кисневій стратифікації, а заодно підвищувала спроможність озерних екосистем до самоочищення (самоочисний потенціал). Як приклад такого «оздоровлення» водойм слід розглядати оз. Тельбін (м. Київ), де використовується штучна аерація.

Список використаної літератури

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеєва И.Я. и др. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов. Аналитическая химия редких элементов. Сб. науч. тр. Москва : Наука, 1988. С. 112—146.
2. Жежеря В.А., Линник П.М., Жежеря Т.П. Особливості міграції й трансформації біогенних речовин і сполук металів у воді р. Либідь (м. Київ). *Наук. праці УкрНДДГМІ*. 2014. Вип. 266. С. 45—57.
3. Жежеря В.А., Линник П.М., Зубенко І.Б. Уміст та форми знаходження металів у озерах системи Опечень (м. Київ). *Наук. праці УкрНДДГМІ*. 2016. Вип. 269. С. 70—86.
4. Инцкирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1975. 31 с.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград : Гидрометеиздат, 1986. 271 с.
6. Линник Р.П., Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах. *Экологическая химия*. 2003. Т. 12, № 2. С. 79—92.
7. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. Киев : Наук. думка, 1981. 140 с.
8. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ : Наук. думка, 2007. 456 с.
9. Пат. 75995 Україна, МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка: винахідник Жежеря В.А., власник Інститут гідробіології НАН України. № u 2012 05246; заяв. 27.04.12; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24. Режим доступу:
10. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. Определение микроколичеств железа в водах хемилюминесцентным методом. *Журн. аналит. химии*. 1986. Т. 41, № 3. С. 498—501.
11. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ. *Журн. аналит. химии*. 1992. Т. 47, № 9. С. 1613—1617.
12. Ahlf W., Drost W., Heise S. Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks—metal exposure in water and sediment. *J. Soils Sediments*. 2009. Vol. 9, N 5. P. 411—419.
13. Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2005. Vol. 184. P. 97—149.
14. Betancourt C., Jorge F., Suárez R. et al. Manganese sources and cycling in a tropical eutrophic water supply reservoir, Paso Bonito Reservoir, Cuba. *Lake Reserv. Manage.* 2010. Vol. 26, N 3. P. 217—226.

15. Beutel M.W., Horne A.J. A review of the effects of hypolimnetic oxygenation on lake and reservoir water quality. *Lake Reserv. Manage.* 1999. Vol. 15, N 4. P. 285—297.
16. Bowles K.C., Apte S.C., Batley G.E. et al. A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 558. P. 237—245.
17. Christensen E.R., Li A. Physical and chemical processes in the aquatic environment. New Jersey : John Wiley & Sons, 2014. 449 p.
18. De Paiva Magalhães D., da Costa Marques M.R., Baptista D.F., Buss D.F. Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environ. Chem. Lett.* 2015. Vol. 13. P. 69—87.
19. Ehlers L.J., Luthy R.G. 2003. Contaminant bioavailability in soil and sediment. Improving risk assessment and remediation rests on better understanding bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, N 15. P. 295A—302A.
20. Jabłońska-Czapla M. Manganese and its speciation in environmental samples using hyphenated techniques: A review. *J. Elem.* 2015. Vol. 20, N 4. P. 1061—1075.
21. Kortmann R.W., Knoecklein G.W., Bonnell C.H. Aeration of stratified lakes: theory and practice. *Lake Reserv. Manage.* 1994. Vol. 8. P. 99—120.
22. Krachler R., Jirsa F., Ayromlou S. Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean. *Biogeosciences.* 2005. Vol. 2. P. 311—315.
23. Kungolos A., Samaras P., Tsiridis V. et al. Bioavailability and toxicity of heavy metals in the presence of natural organic matter. *J. Environ. Sci. Health. Part A.* 2006. Vol. 41. P. 1509—1517.
24. Linnik P.N. Heavy metals in surface waters of Ukraine: their content and forms of migration. *Hydrobiol. J.* 2000. Vol. 36, N 3. P. 31—54.
25. Linnik P.N. Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 376. P. 405—412.
26. Linnik P.N., Leshchinskaya A.A., Nabivanets B.I. Methodology for investigating coexisting forms of chromium in natural waters. *Hydrobiol. J.* 1989. Vol. 25, N 2. P. 91—96.
27. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P. Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: the case study of rivers of the Pripjat' river basin. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84, N 13. P. 2572—2587.
28. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. Lability of metals in surface waters as the main characteristics of their potential bioavailability (a review). *Hydrobiol. J.* 2018. Vol. 54, N 6. P. 3—26.
29. Maloney K.O., Morris D.P., Moses C.O. et al. The role of iron and dissolved organic carbon in the absorption of ultraviolet radiation in humic lake water. *Biogeochemistry.* 2005. Vol. 75. P. 393—407.
30. Markich S.J., Brown P.L., Batley G.E. et al. Incorporating metal speciation and bioavailability into water quality guidelines for protecting aquatic ecosystems. *Australasian Journal of Ecotoxicology.* 2001. Vol. 7. P. 109—122.
31. Naito W., Mori M., Iwasaki Y. et al. Measurements of bioavailability of metals in rivers using DGT. *J. Japan Soc. Wat. Environ.* 2011. Vol. 34, N 4. P. 65—71.
32. Namieśnik J., Rabajczyk A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. *Chemical Speciation and Bioavailability.* 2010. Vol. 22, N 1. P. 1—24.
33. Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P. et al. Processes determining surface water chemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 270 p.
34. Pasichna O.O., Gorbatiuk L.O., Platonov M.O. et al. Peculiarities of accumulation of heavy metals by aquatic macrophytes of the lakes of Kyiv and assessment of their bioremediation capacity. *Hydrobiol. J.* 2021. Vol. 57, N 4. P. 64—74.
35. Pearson G.F., Greenway G.M. Recent developments in manganese speciation. *Trends in Analytical Chemistry.* 2005. Vol. 24, N 9. P. 803—809.

36. Reeder R.J., Schoonen M.A.A., Lanzirrotti A. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2006. Vol. 64. P. 59—113.
37. Sarin C., Hall J.M., Cotter-Howells J. et al. Influence of complexation with chloride on the responses of a lux-marked bacteria bioassay to cadmium, copper, lead, and mercury. *Environ. Toxicol. Chem.* 2000. Vol. 19. P. 259—264.
38. Singleton V.L., Little J.C. Designing hypolimnetic aeration and oxygenation systems — A review. *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40, N 24. P. 7512—7520.
39. Sparks D.L. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements*. 2005. Vol. 1. P. 193—197.
40. Tammeorg O., Nürnberg G., Niemistö J. et al. Internal phosphorus loading due to sediment anoxia in shallow areas: implications for lake aeration treatments. *Aquatic Sciences*. 2020. Vol. 82. Article 54. 10 p.
41. Väänänen K., Leppänen M.T., Chen X.P., Akkanen J. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management. *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 2018. Vol. 147. P. 430—446.
42. Winch S., Ridal J., Lean D. Increased metal bioavailability following alteration of freshwater dissolved organic carbon by ultraviolet B radiation exposure. *Environ. Toxicol.* 2002. Vol. 17. P. 267—274.
43. Worms I., Simon D.F., Hassler C.S., Wilkinson K.J. Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on biouptake. *Biochimie*. 2006. Vol. 88. P. 1721—1731.
44. Zaw M., Chiswell B. Iron and manganese dynamics in lake water. *Wat. Res.* 1999. Vol. 33, N 8. P. 1900—1910.
45. Zhezherya V.A., Linnik P.N., Belous Ye.P. Improvement in the hydrochemical regime of small urban water bodies under conditions of artificial aeration (on the example of lake Telbin). *Hydrobiol. J.* 2019. Vol. 55, N 4. P. 94—110.

Надійшла 18.02.2022

V.A. Zhezherya, PhD (Geogr.), Senior Researcher,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Geroyiv Stalingrada prosp., 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: zhezheryava1981@gmail.com
ORCID 0000-0002-1128-5270

P.M. Linnik, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Department,
Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine,
Geroyiv Stalingrada prosp., 12, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: peter-linnik@ukr.net
ORCID 0000-0002-2144-4052

PECULIARITIES OF DYNAMICS OF CERTAIN ELEMENTS OF THE
HYDROCHEMICAL REGIME OF SMALL WATERBODIES OF URBANIZED
TERRITORY: METAL SPECIATION

The article discusses the results of studies of metals (Al, Fe, Mn, Cu, Cr) in the water of the lakes of the Opechen' system (Kyiv city), which are subject to anthropogenic impact from the metropolis and belong to the polluted reservoirs. Data on the concentration of the soluble form of these metals as potentially bioavailable and its dynamics in the space-time aspect are presented. It is shown that the studied lakes contain quite high concentrations of these metals. This is especially true of manganese and iron, the content of which in the water of the bottom horizon of lakes, even on average, is 8 and 3 times higher, respectively, compared to the concentration of the same metals in the water of the surface layer. Significant increase in the concentration of manganese and iron in bottom water is due to prolonged oxygen deficiency, lowering the pH of water and redox potential (Eh), due to which they are reduced in oxides to Mn (II) and Fe (II) and transition to dissolved state. The main

attention is focused on the study of the labile fraction and the establishment of its share in the soluble form of metals depending on the manifestation of factors of the aquatic environment and the processes occurring in it. It is shown that in some seasons the share of the labile fraction of the studied metals, with the exception of copper and chromium, can be significant. Thus, this suggests that the bioavailability of metals for aquatic organisms may increase and adversely affect their development and functioning. The results of studies of the distribution of metals among organic complex compounds with different charge signs are discussed also. It is noted that the majority of metals are concentrated in the composition of anionic and neutral complex compounds formed as a result of complexation with the participation of humic substances and carbohydrates.

Keywords: *waterbodies of urbanized territory, metals, speciation, labile fraction, complex compounds with different charge sign, Opechen' lakes system.*