

УДК 504.4.054:546.47(28)

П. Н. Линник, В. А. Жежеря

**ЦИНК В ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ:
СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ**

В статье обобщены результаты многолетних исследований содержания и форм нахождения цинка в водохранилищах Днепровского каскада, некоторых реках и малых водных объектах, находящихся в черте г. Киева. В последнее время его концентрация в исследованных водных объектах находится в широком диапазоне — от 10,2 до 158,6 мкг/дм³. Для сравнительной оценки приведены также данные о содержании цинка в реках, озерах и водохранилищах из других регионов мира. Выявлено, что в загрязненных поверхностных водах концентрация Zn(II) достигает сотен и даже тысяч микрограммов в 1 дм³. Цинк мигрирует большей частью в растворенном состоянии вследствие его связывания в комплексы с природными органическими лигандами. Массовая доля Zn(II) в составе взвешенных веществ составляет в среднем 8,9—49,4% Zn_{общ.} Лабильная фракция цинка как потенциально биодоступная не превышает 12,0—30,0% Zn_{раств.} Среди органических комплексов Zn(II) преобладают анионные, составляющие в среднем 44,8—54,8% Zn_{раств.} Их доля увеличивается с возрастанием концентрации гумусовых веществ. Летом и осенью заметную роль в комплексообразовании играют углеводы, поэтому содержание нейтральных комплексов Zn(II) повышается. Связывание ионов Zn²⁺ в комплексы происходит в основном с участием органических соединений с молекулярной массой ≤ 5,0 кДа.

Ключевые слова: цинк, формы нахождения, лабильная фракция, комплексные соединения, гумусовые вещества, углеводы, молекулярно-массовое распределение, реки, водохранилища, озера.

Цинк — один из наиболее распространенных в природе химических элементов. Общее его содержание в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-3}\%$ по массе [30]. Среди микроэлементов природных поверхностных вод цинк по своему содержанию занимает второе место после марганца. В речных водах его концентрация составляет от нескольких микрограммов до десятков, а иногда даже сотен микрограммов в 1 дм³ [6, 10]. В озерах и водохранилищах она ниже и не превышает нескольких десятков микрограммов в 1 дм³ [3, 17, 18]. В загрязненных поверхностных водах содержание цинка достигает, как правило, сотен микрограммов в 1 дм³ [40, 73].

В реки и водоемы соединения цинка попадают вследствие процессов разрушения и растворения горных пород и минералов. Однако антропогенные источники этого элемента нередко становятся доминирующими. Это касается сточных вод рудообогатительных фабрик и гальванических цехов,

© П. Н. Линник, В. А. Жежеря, 2017

производств пергаментной бумаги, минеральных красок, искусственного волокна и др. [1, 14].

Цинк является важным и необходимым микроэлементом для животных и растений [14]. Однако как низкие, так и высокие его концентрации могут оказывать пагубное воздействие на живые организмы. Физиологическая активность цинка в организме связана с деятельностью ряда ферментов (карбоангидраза, зимогексаза и некоторые другие) и гормонов. В отличие от меди и марганца, которые в общей цепи окислительно-восстановительных процессов в организме усиливают окисление, цинк, наоборот, способствует усилению восстановления. Он входит в состав целого ряда энзимов (около 300), которые выполняют различные метаболические функции в организме, а также участвует в синтезах нуклеиновых кислот и полипептидов [74]. В организме цинк уменьшает токсичность кадмия и меди. Недостаток цинка в растениях приводит к нарушению каталитических функций окислительных тканевых ферментов и обмена углеводов и белков, а также к уменьшению содержания хлорофилла, ауксинов, витаминов С, Р и группы В. Цинк — один из элементов, лимитирующих развитие фитопланктона [33, 36]. При низкой его концентрации замедляется фиксация CO_2 водорослями с участием карбоангидразы. Высокая концентрация этого элемента в водной среде приводит к нарушениям фотосинтеза и метаболизма, возникновению хлороза у растительных организмов [74].

Несмотря на важность цинка как микроэлемента, его содержание в природных водах нормируется. В Украине предельно допустимая концентрация этого элемента для водоемов рыбохозяйственного назначения составляет $0,01 \text{ мг/дм}^3$ [20]. В питьевой воде его концентрация не должна превышать $1,0 \text{ мг/дм}^3$ [5]. Такая же концентрация Zn(II) для питьевой воды рекомендуется в странах Европейского Союза и США.

Биодоступность, токсичность, миграция и поведение цинка, как и многих других металлов, в водной экосистеме всецело зависят от химического состава водной среды и происходящих в ней процессов [32]. Большое значение имеет соотношение лабильной фракции растворенного цинка как биодоступной и токсичной для живых организмов и той его части, которая находится в составе комплексных соединений с природными органическими лигандами или мигрирует со взвешенными веществами, — так называемой связанной фракции. В ней цинк химически и биологически малоактивен и обладает существенно меньшей биодоступностью и токсичностью для гидробионтов. К основным природным органическим лигандам, связывающим ионы Zn^{2+} в комплексы, относятся гумусовые вещества (ГВ), а также органические соединения, выделяемые фито- и бактериопланктоном, высшей водной растительностью.

В настоящей работе рассмотрены результаты многолетних исследований сосуществующих форм цинка в поверхностных водных объектах Украины во взаимосвязи с аналогичными данными для рек и водоемов из других регионов мира, обобщенными авторами этой статьи.

Материал и методика исследований. Исследованиями содержания и существующих форм цинка, которые проводились в течение 1985—2016 гг., были охвачены водохранилища Днепровского каскада, некоторые реки (Килийская дельта Дуная, Десна), а также малые водные объекты (р. Лыбедь, озера системы Опечень, Тельбин, Вербное), находящиеся в черте мегаполиса (г. Киев). Пробы воды отбирали в полиэтиленовые бутылки емкостью 0,5 или 1,0 дм³ из поверхностного (~ 0,5 м) и придонного (~ 0,5 м от поверхности дна) горизонтов с помощью батометров Молчанова, Рутнера или модифицированного батометра-бутылки [22]. Для отделения взвешенных веществ использовали мембранные фильтры Synpro (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Фильтрацию проб воды осуществляли в кратчайшие сроки после их отбора. Некоторую часть фильтратов воды (обычно не менее 100 см³) хранили в замороженном состоянии, если их анализ невозможно было осуществить в ближайшее время. Взвешенные вещества подвергали «мокрому сжиганию» в смеси концентрированных азотной и серной (HNO₃ и H₂SO₄) кислот с последующей обработкой нерастворившегося остатка в смеси концентрированных перхлоратной и фтористоводородной (HClO₄ и HF) кислот [1]. В полученных таким образом растворах определяли содержание цинка. В последнее время для разрушения взвешенных веществ применяли методику двухстадийной их обработки [87].

Исследование растворенных форм цинка проводили с помощью методов ионообменной и гель-хроматографии. Последовательное пропускание фильтратов природной воды через колонки с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) позволяет установить особенности его распределения среди соединений с различным знаком заряда (анионные, катионные и нейтральные). Молекулярно-массовое распределение комплексов Zn(II) с неразделенными РОВ и с органическими соединениями кислотной группы, преимущественно с ГВ, было изучено после их разделения на колонках, заполненных сефадексом G-75 (Швеция) или гелем HW-50 (Япония). Параметры хроматографических колонок и особенности разделения на них органических комплексных соединений цинка описаны нами ранее [55, 58].

Для высвобождения цинка из состава комплексных соединений с РОВ применяли УФ-облучение фильтратов природной воды в кварцевых стаканах емкостью 50 см³. Использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000. Содержимое стаканов подкисляли до pH ~1,0, добавляли по несколько капель 35%-ного раствора H₂O₂ и облучали в течение 2,0—2,5 ч.

Определение содержания цинка в составе взвешенных веществ и его растворенных форм, в частности лабильной фракции и комплексных соединений, отличающихся знаком заряда и молекулярной массой, осуществляли с помощью метода анодной инверсионной вольтамперометрии [15].

Результаты исследований и их обсуждение

Общее содержание цинка и его взвешенной и растворенной форм. Ниже (табл. 1 и 2) приведены данные о содержании общего цинка и его различных форм в исследованных нами водных объектах. Более ранние исследования

касались преимущественно водохранилищ Днепровского каскада (см. табл. 1), а более поздние — некоторых рек и малых водоемов г. Киева (см. табл. 2). Традиционно изучали распределение цинка между взвешенной ($Zn_{взв}$) и растворенной ($Zn_{раств}$) формами. Основное же внимание уделяли исследованию растворенной формы цинка как потенциально биодоступной для гидробионтов. В этом контексте изучали соотношение лабильной фракции ($Zn_{лаб}$) и той его части, которая входила в состав комплексных соединений с РОВ ($Zn_{компл}$) различной химической природы и молекулярной массы. Важность таких исследований обусловлена следующими причинами. Во-первых, данные об абсолютном и относительном содержании $Zn_{взв}$ и $Zn_{раств}$ позволяют судить о миграционной подвижности этого металла и возможных трансформациях его форм под действием различных факторов водной среды и процессов, происходящих в водном объекте. Во-вторых, по результатам исследований растворенных форм можно оценить потенциальную биодоступность цинка для гидробионтов.

В водохранилищах Днепровского каскада концентрация цинка увеличивается вниз по течению Днепра, что связано с антропогенным влиянием. Наибольшее содержание этого металла выявлено в нижних водоемах, находящихся в промышленной зоне. Анализ многочисленных данных показал, что пик загрязнения тяжелыми металлами, в том числе и цинком, многих водных объектов Украины приходится на вторую половину 80-х и первую половину 90-х годов прошлого столетия. В этом можно убедиться на примере Днепродзержинского водохранилища (рис. 1). По мере снижения уровня промышленного производства наметилась тенденция снижения концентрации цинка в воде, что с экологическими позициями является положительным явлением. Однако содержание цинка остается достаточно высоким и в настоящее время. Подобная ситуация характерна также для верхнего участка Запорожского водохранилища, находящегося под влиянием расположенного выше Днепродзержинского водохранилища [57].

Довольно высокие показатели содержания цинка характерны и для верхних водохранилищ Днепровского каскада — Киевского и Каневского, хотя они не находятся в промышленном регионе и не испытывают соответствующего антропогенного загрязнения. Вполне возможно, что цинк в этих водоемах в основном природного происхождения, хотя и антропогенными источниками пренебрегать нельзя, особенно если это касается Каневского водохранилища, находящегося под влиянием мегаполиса (г. Киева). Обобщение соответствующих данных о содержании цинка в воде рек, питающих Киевское (Припять и верхний Днепр) и Каневское (Десна) водохранилища, показывает, что среднегодовая его концентрация находится в пределах соответственно 8,0—57,0, 15,0—76,0 и 23,0—94,0 мкг/дм³ (рис. 2). Можно полагать, что цинк в воде этих рек является одним из приоритетных природных компонентов. Поэтому и в верхних водохранилищах его содержание, на первый взгляд, кажется высоким.

Повышенные концентрации цинка в воде Килийской дельты Дуная объясняются его поступлением из вышерасположенных участков реки, причем в составе взвешенных веществ. Малые водные объекты г. Киева также отличаются высоким содержанием цинка (см. табл. 2), что, вероятней всего,

1. Концентрация различных форм цинка в воде водохранилищ Днепровского каскада

Водные объекты, годы исследований	Zn _{лаб} (I)		Zn _{компл} (II)		Zn _{раств} (I + II)		Zn _{свз}		Zn _{общ} мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	
Киевское вхр., 1992—1994 гг.	4,9 – 15,8 8,7	19,7	19,2 – 58,7 35,5	80,3	27,6 – 75,4 44,2	62,3	8,3 – 35,7 26,8	37,7	21,5 – 108,6 71,0
Киевское вхр., нижний участок, 2008 г.	1,5 – 12,6 4,8	25,5	5,9 – 35,4 14,0	74,5	7,4 – 45,2 18,8	54,6	6,5 – 32,8 15,7	45,4	13,7 – 78,5 34,5
Каневское вхр., июнь 1994 г.	2,7 – 6,7 4,7	12,2	8,9 – 58,8 33,9	87,8	15,6 – 63,8 38,6	78,0	4,5 – 27,5 10,9	22,0	28,3 – 88,1 49,5
Там же, сентябрь 1994 г.	3,2 – 24,0 10,0	14,7	35,0 – 86,0 57,9	85,3	43,3 – 110,0 67,9	84,9	2,8 – 35,5 12,1	15,1	54,5 – 106,5 80,0
Там же, верхний участок, 2007— 2010 гг.	3,5 – 16,4 6,5	30,0	3,8 – 28,5 15,2	70,0	6,8 – 43,5 21,7	64,8	4,8 – 21,0 11,8	35,2	15,4 – 58,6 33,5
Кременчугское вхр., июнь 1994 г.	3,0 – 10,0 5,8	9,0	46,5 – 77,0 59,0	91,0	52,5 – 80,0 64,8	90,6	3,6 – 14,0 6,7	9,4	56,3 – 89,0 71,5
Там же, сентябрь 1994 г.	3,5 – 12,7 7,9	13,3	11,3 – 98,3 51,7	86,7	22,5 – 105,0 59,6	84,9	3,5 – 37,5 10,6	15,1	26,0 – 131,0 70,2
Запорожское вхр., июнь 1994 г.	2,2 – 4,0 3,3	4,8	48,5 – 82,8 65,3	95,2	46,3 – 85,0 68,6	70,1	16,0 – 53,0 29,3	29,9	62,3 – 138,0 97,9
Там же, сентябрь 1994 г.	1,5 – 13,3 4,8	6,5	22,7 – 220,0 68,9	93,5	25,0 – 225,0 73,7	88,4	3,1 – 23,5 9,7	11,6	34,5 – 232,0 83,4

Продолжение табл. 1

Водные объекты, годы исследований	Zn _{лаб} (I)		Zn _{компл} (III)		Zn _{раств} (I + II)		Zn _{взв}		Zn _{общ} мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	
Там же, 2009 г.	3,2 – 22,5 13,6	23,8	16,0 – 98,5 43,6	76,2	19,4 – 130,0 57,2	73,1	11,8 – 42,6 21,0	26,9	35,2 – 158,6 78,2
Каховское вдхр., июнь 1994 г.	2,7 – 11,7 8,3	9,8	45,8 – 115,0 76,5	90,2	52,5 – 123,0 84,8	87,0	6,3 – 26,4 12,7	13,0	69,2 – 128,5 97,5
Там же, сентябрь 1994 г.	2,3 – 17,0 8,5	16,0	22,0 – 83,2 44,5	84,0	24,8 – 87,5 53,0	80,7	5,0 – 21,0 12,7	19,3	24,8 – 95,3 65,7

Примечание. Здесь и в табл. 2: над чертой — предельные, под чертой — усредненные значения; Zn_{лаб} определяется методом анодной инверсионной вольтамперометрии непосредственно в фильтрате природной воды до фотохимической деструкции РОВ, а Zn_{компл} — после полной деструкции РОВ. Массовую долю Zn_{лаб} и Zn_{компл} рассчитывали в % к Zn_{раств} и Zn_{взв}, а относительное содержание Zn_{раств} и Zn_{взв} — в % к Zn_{общ}.

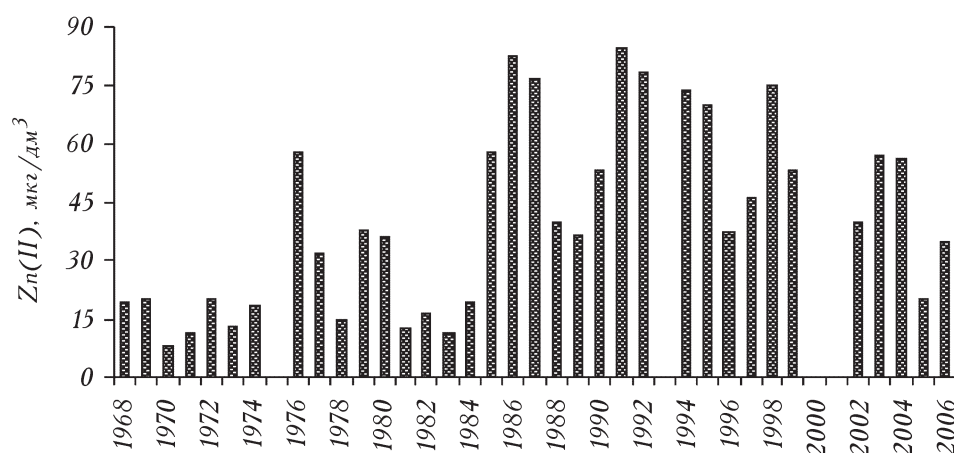
2. Концентрация различных форм цинка в реках и водных объектах, находящихся в пределах г. Киева

Водные объекты, годы исследований	Zn _{лаб}		Zn _{компл}		Zn _{раств}		Zn _{взв}		Zn _{общ} мкг/дм ³
	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%	
р. Дунай, Килийская дельта, 1990—1993 гг.	2,5 – 11,6 7,2	28,6	4,3 – 38,7 18,0	71,4	6,8 – 48,5 25,2	50,6	4,8 – 82,5 24,6	49,4	10,2 – 128,5 49,8
р. Десна, устье, 2006—2007 гг.	2,6 – 8,7 5,2	26,7	9,4 – 42,7 14,3	73,3	12,5 – 54,0 19,5	59,5	6,5 – 26,3 13,3	40,5	18,4 – 76,5 32,8
оз. Тельбин, г. Киев, 2007—2009 гг.	3,0 – 24,2 10,6	20,2	18,0 – 65,3 41,9	79,8	21,6 – 88,0 52,5	60,3	8,7 – 132,0 34,5	39,7	41,8 – 187,0 87,0
оз. Вербное, г. Киев 2008 г.	2,3 – 16,0 6,2	21,0	5,7 – 91,0 23,3	79,0	7,8 – 107,0 29,5	65,3	5,4 – 28,0 15,7	34,7	18,4 – 134,0 45,2

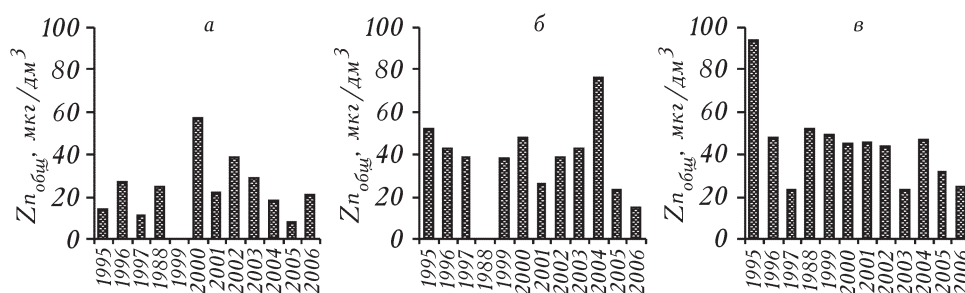
Продолжение табл. 2

Водные объекты, годы исследований	Z _{лаб}		Z _{компл}		Z _{раств}		Z _{наз}		Z _{общ} МКГ/ДМ ³
	МКГ/ДМ ³	%	МКГ/ДМ ³	%	МКГ/ДМ ³	%	МКГ/ДМ ³	%	
оз. Минское, г. Киев, 2015 г.	3,9 – 21,6 ^п	25,0	16,9 – 31,8	75,0	21,4 – 52,2	88,0	3,1 – 6,8	12,0	28,2 – 55,3
	9,2		27,6		36,8		5,0		41,8
оз. Луговое, г. Киев, 2015 г.	4,2 – 27,8 ^а	28,8	15,2 – 56,7	71,2	21,0 – 93,0	90,6	4,7 – 7,1	9,4	25,7 – 100
	16,4		40,6		57,0		5,9		62,9
оз. Кирилловское, г. Киев, 2015 г.	4,3 – 27,2 ^п	24,4	16,0 – 38,6	75,4	20,6 – 59,8	91,0	3,5 – 4,4	9,0	24,1 – 64,2
	9,8		30,4		40,2		4,0		44,2
оз. Кирилловское, г. Киев, 2015 г.	4,4 – 26,0 ^а	25,6	21,5 – 32,0	74,4	26,4 – 46,9	86,2	5,6 – 6,1	13,8	32,0 – 53,0
	9,4		27,3		36,7		5,9		42,6
оз. Кирилловское, г. Киев, 2015 г.	5,2 – 31,4 ^п	28,4	41,5 – 71,8	71,6	74,8 – 85,0	89,8	0,9 – 17,3	10,2	85,9 – 92,0
	22,7		57,2		79,9		9,1		89,0
р. Лыбедь, г. Киев 2014 г.	3,8 – 29,6 ^а	26,4	52,4 – 75,6	73,6	81,2 – 83,0	91,0	1,7 – 14,5	9,0	82,9 – 97,5
	21,7		60,4		82,1		8,1		90,2
оз. Нижний Тельбин, г. Киев, зима 2016 г.	21,5 – 79,0	95,2	0,2 – 4,9	4,8	22,6 – 81,0	56,6	19,6 – 54,3	43,4	37,8 – 126,0
	45,5		2,3		47,8		36,6		84,4
	×	×	×	×	13,8 – 32,8	91,1	1,8 – 2,5	8,9	15,6 – 35,3
					22,6		2,2		24,8

Примечание. п, а — соответственно поверхностный и придонный слои воды; × определения не проводились.



1. Изменения среднегодовой концентрации Zn(II) в воде Днепродзержинского водохранилища (по результатам исследований отдела гидрохимии Института гидробиологии НАН Украины и данным, приведенным в [20]).



2. Среднегодовое содержание $Zn_{общ}$ в воде рек Припяти (а), Верхнего Днпра в пределах Украины (б) и Десны (в) по данным [20].

связано с влиянием мегаполиса. Об этом ранее сообщалось также в работе [49].

Анализ соответствующих данных о содержания цинка в поверхностных водных объектах из других регионов мира (табл. 3) свидетельствует о довольно широком интервале его концентраций — от следовых количеств до сотен микрограммов, а иногда даже и нескольких миллиграммов в 1 дм^3 . Самые низкие концентрации цинка характерны для водных объектов зон Северной тайги и лесостепи, Западной Сибири, горного Алтая (РФ). В то же время в поверхностных водах регионов, где производится добыча цветных и благородных металлов, содержание цинка достигает сотен и тысяч микрограммов в 1 дм^3 , что свидетельствует об антропогенном его происхождении. В этом можно убедиться на примере речных вод Нигерии, малых рек Зауралья (Башкортостан, РФ), рек Индии, бассейнов рек Тисы и Самош (Венгрия, Румыния) и некоторых других (см. табл. 3).

3. Содержание цинка, мкг/дм³, в поверхностных водных объектах из различных регионов мира

Водные объекты	Zn _{общ}	Zn _{раств}	Zn _{взв}	Литературные источники
Реки				
Рейн, Мейзе и др., Нидерланды	×	11,27—33,40	×	[85]
Там же, поровые растворы ДО		10,96—64,70		
Реки Европы, Швеция, Нидерланды, Испания	×	5,9—309,4	×	[44]
Дунай на всем протяжении	×	1,03—60,73	99,5—398	[45]
Дунай, верхняя и нижняя части	8,6—146,0	×	×	[9, 69]
Бассейны рек Тисы и Самош, Румыния	60—1320	×	×	[75]
Рона, Франция	×	$\frac{0,7 - 8,4}{2,7}$	×	[64]
Хамбер, Великобритания	×	0,7—65,0	×	[80]
Реки Норвегии	5,5—91,0	×	×	[81]
Уж, Закарпатье, Украина	×	5,14—6,04	×	[27]
Бассейн р. Стрый, Украина	4,0—18,0	×	×	[4]
Удай, Лопань, Украина	33,0—148	×	×	[86]
Устье р. Волги, РФ	×	12,5—42,0	4,7—6,8	[21]
Водные объекты в дельте р. Волги, РФ	×	$\frac{28,0 - 136}{64,0}$	$\frac{0,9 - 5,9}{3,8}$	[29]
Реки Грузии	×	1,0—44,0	×	[26]
Малые реки Зауралья, Башкортостан, РФ	$69 \pm 8 - 5240 \pm 440$	×	×	[2]
Бассейн р. Амур, РФ	×	0,22—8,69	×	[52]
Шаган, левый приток р. Иртыш, Казахстан	$\frac{3,0 - 500}{40 \pm 8}$	×	×	[28]

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Zn _{общ}	Zn _{раств}	Zn _{взв}	Литературные источники
Реки тайги, Северо-западная часть РФ	×	0,2—6,0	×	[68]
Реки центральной Монголии	7,07—38,94	×	×	[47]
Реки Индии	0,0—6700	×	×	[72, 78, 79]
Джелум, Пакистан	$\frac{5,0 - 111,0}{45,0}$	×	×	[48]
Бутуанон, Филиппины	49,9—64,8	×	×	[67]
Нил, Египет	$\frac{5,0 - 111,0}{45,0}$	×	×	[50]
Нахр Ибрагим, Ливан	×	$\frac{4,9 - 41,7}{15,5}$	×	[51]
Шур, Иран	$\frac{10,0 - 2600}{688}$	×	×	[46]
Сомбриеро, Нигерия	114—6117	×	×	[42]
Асунль, Нигерия	2250 ± 570	870 ± 170	×	[63]
р. Чаллава, Нигерия (Промзона)	$\frac{140 \pm 10 - 3860 \pm 10}{}$	×	×	[84]
Ква Ибоэ, Нигерия	×	$\frac{68 \pm 26 - 250 \pm 81}{}$	×	[83]
Некоторые реки Южной Африки	н.о.—4400	×	×	[39, 65]
Арканзас, верхний участок, США	< 10,0—1000	< 3,0—620	×	[38]
Реки восточной части США	×	0,78—15,60	×	[71]
Снейк, США	×	136—614	×	[61]
Реки Бразилии	5,0—321	×	×	[53, 76]
Водохранилища				
Волгоградское, РФ	9,0 ± 0,3	×	×	[31]
Куйбышевское, РФ	$\frac{9,0 - 28,0}{16,3}$	×	×	[7]
Козлова Гора, Польша	11,0—17,0	×	×	[70]

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Zn _{общ}	Zn _{раств}	Zn _{взв}	Литературные источники
Малые водохранилища, Щецин, Польша поверхностный слой	$\frac{4,0 - 493}{26,0 - 63,0}$	×	×	[74]
Там же, придонный слой	$\frac{1,0 - 619}{28,0 - 79,0}$	×	×	
Там же, поровый раствор ДО		$\frac{1,0 - 719}{78 - 103}$		
Айба, Нигерия	$\frac{20,0 - 340}{160 \pm 70}$	64,0*	36,0*	[66]
Водоохранилище Жозе Антонио Алзет, Мексика	$\frac{< 12 - 452}{68}$	×	×	[34]
Озера				
Модрач, Босния и Герцеговина	×	$\frac{0,3 - 9,2}{4,2}$	×	[62]
оз. Среберна, Болгария	$\frac{100,0 - 240,0}{167,5 \pm 72,7}$	×	×	[41]
Черняковское, Варшава, Польша; лето	×	$\frac{10,0 - 240,0}{64,0}$	$\frac{35,0 - 170,0}{82,0}$	[40]
Там же, осень	×	$\frac{13,0 - 140,0}{54,0}$	$\frac{35,0 - 122,0}{72,0}$	
Черное Большое (Шацкие озера), Украина	19,8—78,0	×	×	[24]
Малые озера в черте г. Киева, Украина	×	33,0—100	×	[49]
оз. Имандра, Кольский полуостров, РФ	×	$\frac{0,2 - 2,5}{0,7}$	$\frac{0,024 - 0,222}{0,074}$	[16]
Там же, поровый раствор ДО		$\frac{22 - 23}{23}$		
Озера Норвегии	$\frac{0,3 - 140}{3,6}$	×	×	[81]
Большое и Малое Яровое, Алтайский край, РФ	57,0—110,0	×	×	[12]

Продолжение табл. 3

Водные объекты	Zn _{общ}	Zn _{раств}	Zn _{взв}	Литературные источники
Озера Западной Сибири, РФ	0,30 – 7,08 0,30	×	×	[11]
Озера и водохранилища, Бангладеш	18,0—73,0	10,6—19,0	6,8—62,4	[43]
Озера Индии	120—197	×	×	[77]
Виктория, Уганда	1170 – 1270 1216 ± 51	×	×	[59]
Пампульха, Бразилия; поверхностный слой	10,48 ± 4,25	4,54 ± 1,44 49,1 ± 22,9 *	×	[82]
Там же, придонный слой	11,44 ± 6,17	4,05 ± 2,83 36,2 ± 48,6 *	×	
Палестинское, штат Индиана, США	×	52,4 ± 32,9 — 293 ± 185	5,2 ± 4,4 — 270 ± 91,6	[73]

Примечание. Над чертой — предельные, под чертой — средние значения; * массовая доля Zn_{раств} и Zn_{взв} в % Zn_{общ}; «×» — соответствующие данные не приведены; н. о. — не обнаружено.

Соотношение взвешенной и растворенной форм цинка. Результаты наших исследований показывают, что цинк мигрирует преимущественно в растворенном состоянии. В водохранилищах Днепровского каскада массовая доля Zn_{раств} составляет в среднем 54,6—90,6% Zn_{общ}. В воде Килийской дельты Дуная, с обычно высоким содержанием в ней взвешенных веществ, соотношение Zn_{раств} и Zn_{взв} равно примерно 1 : 1. Хотя имеются данные о доминировании Zn_{взв} в воде этой реки [45]. В малых водоемах г. Киева преобладает Zn_{раств} (60,3—91,0% Zn_{общ}).

Вопросу изучения соотношения Zn_{раств} и Zn_{взв} в поверхностных водных объектах не всегда уделяется должное внимание, поэтому трудно оценить, какая из этих форм цинка в них доминирует. Преобладающая часть научных публикаций посвящена, как правило, исследованию Zn_{раств}.

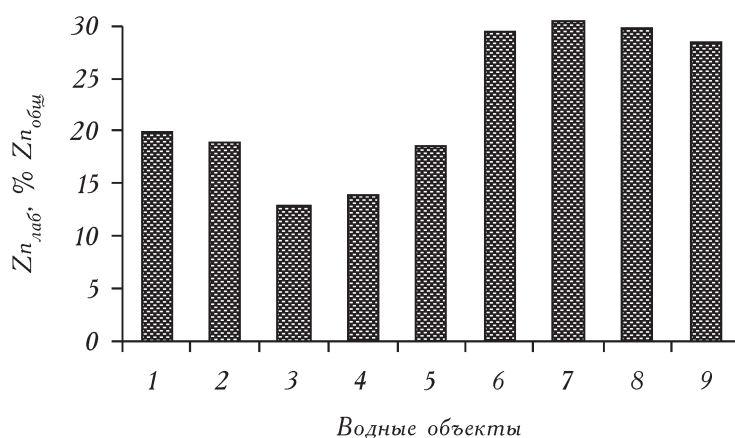
Для главнейших рек бывшего Советского Союза отношение Zn_{взв}/Zn_{раств} существенно различается в зависимости от их типа [8]. В равнинных реках цинк находится преимущественно как Zn_{раств}, особенно это характерно для рек северного региона и р. Волги в ее дельте [8, 21, 29]. В реках бассейна Аральского моря, наоборот, доминирует Zn_{взв} (92,0% Zn_{общ}). Высокие показатели Zn_{взв} (около 70,0% Zn_{общ}) характерны для рек бассейна Тихого океана. В воде р. Миссисипи массовая доля Zn_{взв} достигает 85,0% Zn_{общ} [23]. Преимущественное нахождение цинка в составе взвешенных веществ (68,1—72,3% Zn_{общ}) характерно для рек Нигерии [63]. В озерах и водохранилищах, где содержание взвешенных веществ ниже, цинк находится в

основном в растворенной форме. В высокотрофных водоемах с интенсивным развитием фитопланктона относительное содержание $Zn_{взв}$ может существенно повышаться из-за его ассимиляции водорослями. В растворенном состоянии цинк мигрирует в оз. Имандра (Кольский полуостров РФ), составляя в среднем 90,4% $Zn_{общ}$ [16]. Высоко содержание $Zn_{раств}$ в северо-западной части Черного моря — 70,0—77,0% $Zn_{общ}$ [60]. В озерных водах доля $Zn_{взв}$ может быть больше, чем $Zn_{раств}$, или же эти формы цинка соизмеримы. Примером таких озер могут быть Черняковское в Польше и Пампула в Бразилии, где $Zn_{взв}$ достигает соответственно 56,2—57,0% и 50,9—63,8% $Zn_{общ}$ [40, 82]. В оз. Палестайн (США) массовые доли $Zn_{раств}$ и $Zn_{взв}$ оказались близкими (52,0 и 48,0% $Zn_{общ}$) [73]. Следовательно, доминирование цинка в составе взвешенных веществ или в растворенном виде зависит от типа водного объекта и целого ряда факторов и процессов, происходящих в нем. Ключевое значение имеет компонентный состав взвешенных веществ и наличие в воде органических соединений, способных связывать ионы Zn^{2+} в комплексы [7, 14]. Цинк активно сорбируется на глинистых частицах, гидроксидах Fe, Mn, Al, силикатных минералах [7, 14].

Растворенные формы цинка. Растворенные формы любого металла обладают большей биодоступностью для водных организмов, чем взвешенные формы. Существенное значение имеет соотношение $Zn_{лаб}$ и $Zn_{компл}$, поскольку эти фракции $Zn_{раств}$ характеризуются различной биодоступностью, а соответственно, и различным воздействием на жизнедеятельность гидробионтов. Ассимиляция $Zn_{лаб}$ проявляется в большей степени, и поэтому он более токсичен, чем цинк, связанный в комплексы с природными органическими лигандами. Фракция $Zn_{лаб}$ включает ту часть $Zn_{раств}$, которая измеряется методом анодной инверсионной вольтамперометрии в фильтрате исходной природной воды в отсутствие ее пробоподготовки. В нее входят свободные (гидратированные) ионы Zn^{2+} , гидроксокомплексы, а также слабоустойчивые комплексы $Zn(II)$, диссоциирующие в приэлектродном пространстве в процессе полярографического измерения концентрации.

Лабильная фракция растворенного цинка. В таблицах 1 и 2, а также на рисунке 3 приведены данные о содержании фракции $Zn_{лаб}$ в воде исследованных нами водных объектов, которое составляет в среднем от 4,8 до 30,0% $Zn_{раств}$. В водохранилищах Днепровского каскада относительное содержание этой фракции существенно ниже, чем, например, в лиманах северо-западного Причерноморья, а также в реках Днестр и Дунай. Существенное значение здесь имеет компонентный состав РОВ. В водохранилищах Днепровского каскада содержание ГВ как наиболее важных комплексообразующих лигандов намного выше. Вследствие этого происходит преимущественное связывание $Zn(II)$ в комплексы с ними. В малых водных объектах г. Киева фракция $Zn_{лаб}$ находится в пределах 20,2—28,8% $Zn_{раств}$ (см. табл. 2). Исключение составляет р. Лыбедь, подверженная антропогенному воздействию, где доля $Zn_{лаб}$ составляет 95,2% $Zn_{раств}$.

Анализ данных по другим водным объектам показал существенные различия в показателях относительного содержания $Zn_{лаб}$. Например, в оз. Айба (Нигерия) массовая доля свободных ионов Zn^{2+} составляет около 30,0% $Zn_{общ}$ или 46,9% $Zn_{раств}$, а более половины $Zn_{раств}$ обнаружено в соста-



3. Массовая доля $Zn_{\text{лаб}}$ (по усредненным значениям за многолетний период) в воде исследованных объектов: 1, 2, 3, 4, 5 — соответственно Киевское, Каневское, Кременчугское, Запорожское и Каховское водохранилища Днепровского каскада; 6, 7 — Днепровско-Бугский и Днестровский лиманы; 8 — р. Днестр, устье; 9 — р. Дунай, Килийская дельта.

ве органических комплексов [66]. В оз. Палестайн (США) преобладает фракция $Zn_{\text{лаб}}$ (в среднем 61,2—68,1% $Zn_{\text{раств}}$) [73]. В водах эстуариев содержание $Zn_{\text{лаб}}$ колеблется в пределах 26,0—68,0% $Zn_{\text{раств}}$ (в среднем 45,0% $Zn_{\text{раств}}$) [35]. В дельте р. Нигер $Zn_{\text{раств}}$ представлен в основном свободными ионами Zn^{2+} (около 92,6% $Zn_{\text{раств}}$) [83]. Даже в болотной воде относительное содержание последних достигает 56,4—69,2% $Zn_{\text{раств}}$ [25]. Эти данные получены расчетным путем, поэтому они могут не отражать реальное состояние цинка в воде с высоким содержанием ГВ, как это свойственно болотным водам. Сравнительно невысокие показатели связывания $Zn(II)$ в комплексы с ГВ (11,0—37,2% $Zn_{\text{раств}}$) отмечены для р. Амур (РФ), поэтому можно говорить о преобладании цинка в составе лабильной фракции [52]. В то же время методом дифференциальной пульсирующей анодной инверсионной вольтамперометрии (DPASV) было доказано, что в речных водах массовая доля $Zn_{\text{лаб}}$ (свободные ионы Zn^{2+}) составляет около 30,0%, а комплексов с РОВ — 70,0% $Zn_{\text{раств}}$ [44]. Фракция $Zn_{\text{лаб}}$ в воде западной части Черного моря не превышает 1,8—16,8% $Zn_{\text{раств}}$, что свидетельствует о преобладании его комплексных соединений с РОВ [60]. Интересные данные о состоянии цинка получены для речной, эстуариевой и морской воды [80]. Если в речной воде с концентрацией фульвокислот 10,0 мг/дм³ доминируют фульватные комплексы $Zn(II)$, то в эстуариевой и морской воде около 51,0% $Zn_{\text{раств}}$ представлено его свободными ионами (Zn^{2+}).

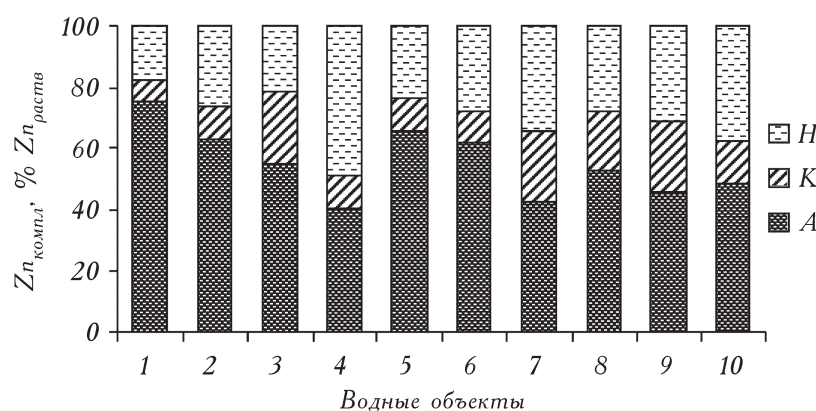
Таким образом, состояние $Zn_{\text{раств}}$ в поверхностных водах в значительной степени зависит от их химического состава, прежде всего от концентрации и компонентного состава РОВ. Расчетные методы не всегда дают реальную картину его распределения среди различных комплексов, поскольку для таких расчетов необходимы надежные значения констант устойчивости, особенно с природными органическими лигандами непостоянного состава.

Распределение цинка среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы. Как уже неоднократно нами сообщалось [13, 54, 56], значительная часть растворенных металлов в поверхностных водах Украины мигрирует в составе комплексных соединений с РОВ. Степень их связывания в комплексы зависит от ряда факторов, однако важнейшую роль играет содержание и компонентный состав РОВ, который существенно различается. Водохранилища Днепровского каскада характеризуются преобладанием ГВ в составе РОВ, причем их содержание намного выше, чем в других водных объектах. В малых водных объектах г. Киева концентрации ГВ ниже, однако возрастает содержание других групп РОВ, например углеводов (нейтральная группа), поскольку малые водоемы подвержены эвтрофикации и в них интенсивно развивается фитопланктон как один из основных источников упомянутых органических соединений. Все это, в конечном итоге, влияет на степень связывания ионов металлов, в том числе цинка, в комплексы.

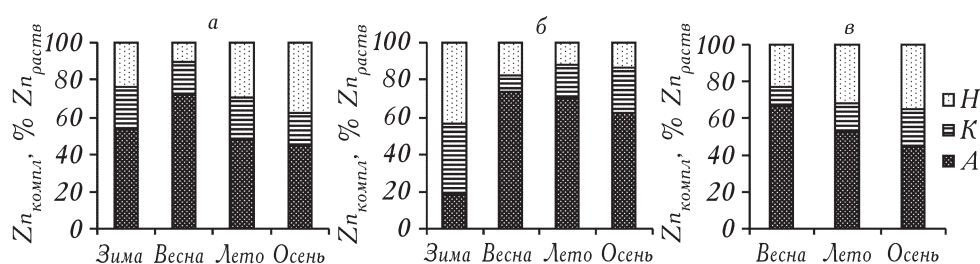
В результате многолетних исследований установлены особенности распределения цинка среди комплексов с природными органическими лигандами (рис. 4). Первостепенную роль в связывании Zn(II) играют ГВ. Наибольшее содержание анионных комплексов цинка характерно для верхних водохранилищ Днепровского каскада. В замыкающем каскад Каховском водохранилище существенную роль в комплексообразовании играют также органические соединения нейтральной группы РОВ. Это же можно отметить и для малых водоемов г. Киева, в которых массовая доля Zn(II) в составе нейтральных комплексов достигает в среднем 28,2—37,6% $Zn_{раств}$. Относительное содержание Zn(II) в анионных комплексах составляет 42,7—52,8% $Zn_{раств}$, что свидетельствует об их преобладании даже в тех водоемах, где концентрации ГВ существенно ниже, чем в водохранилищах Днепровского каскада. Содержание катионных комплексов Zn(II) с веществами белковой природы характеризуется наименьшими значениями — от 7,0 до 23,6% $Zn_{раств}$. Мы не исключаем, что во фракции катионных комплексов Zn(II) находится также некоторая часть свободных ионов Zn^{2+} и гидроксокомплексов типа $ZnOH^+$, которые в силу своего положительного заряда попадают туда в процессе разделения на колонках с целлюлозными ионитами. Массовая доля именно катионных комплексов Zn(II) с основной группой РОВ по этой причине может быть еще ниже.

Соотношение анионных, катионных и нейтральных комплексов Zn(II) подвержено сезонным изменениям из-за меняющегося компонентного состава РОВ (рис. 5). Весной чаще всего преобладают анионные комплексы, тогда как летом и осенью существенно повышается массовая доля нейтральных соединений, вследствие возрастания концентрации углеводов.

Преобладающее нахождение $Zn_{раств}$ в составе комплексных соединений с РОВ зависит не только от компонентного состава последних, но и прочности связывания ими Zn(II). Ранее было показано, что комплексы Zn(II) с ГВ обладают средней прочностью, а логарифмы условных констант их устойчивости ($\log K_{усл}$) меняются в пределах 3,53—6,40 [14, 19]. Они уступают прочности аналогичных комплексов Hg(II), Cu(II), Fe(II, III) и некоторых других металлов. Устойчивость комплексов Zn(II) с природными органическими лигандами некоторых рек Европы оказалась более высокой ($\log K_{усл}$ равен



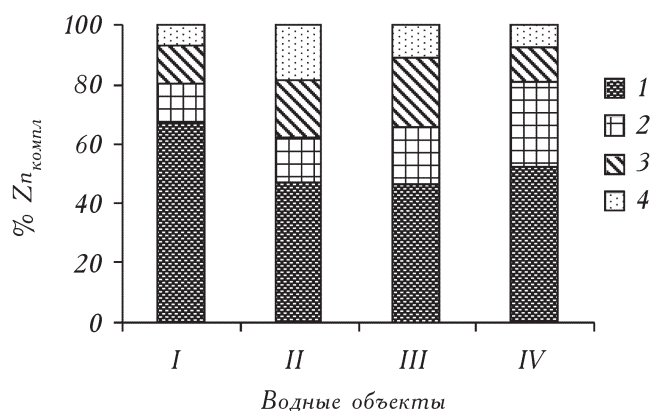
4. Среднее относительное содержание цинка в составе анионных (А), катионных (К) и нейтральных (Н) комплексных соединений с кислотной, основной и нейтральной группами РОВ в воде Киевского (1), Каневского (2), Запорожского (3) и Каховского (4) водохранилищ, Килийской дельты Дуная (5), р. Десны (6), озер Вербоного (7), Тельбин (8), Опечень (9) и Иорданского (10) (г. Киев).



5. Сезонная динамика соотношения анионных (А), катионных (К) и нейтральных (Н) комплексных соединений Zn(II) в воде нижнего участка Киевского водохранилища, 2008 г. (а), Оболонского залива Каневского водохранилища, 2007 г. (б) и оз. Тельбин, 2007 г. (в).

6,4—7,0) [44]. Комплексы Zn(II) с автохтонными органическими соединениями поверхностных вод обладают еще большей прочностью ($\log K_{усл}$ 9,4—11,0) [37, 60], однако их содержание низкое.

Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений цинка. Общеизвестно, что биодоступность веществ в значительной мере зависит от размера истинно растворенных частиц, который взаимосвязан с их молекулярной массой. Считается, что наибольшей биодоступностью обладают комплексные соединения металлов с молекулярной массой, не превышающей, как правило, 1—5 кДа. Комплексы с большей молекулярной массой не способны проникать через биологическую мембрану. Требуется расщепление высокомолекулярных РОВ, включая частично и ГВ, которое усиливается летом под воздействием солнечной радиации и микрофлоры в условиях повышения температуры воды.

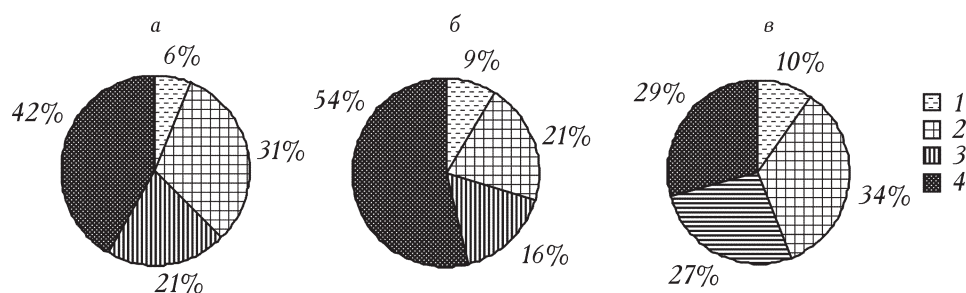


6. Относительное содержание Zn(II) в составе комплексных соединений с РОВ различной молекулярной массы в воде Киевского (I) и Каневского (II) водохранилищ, Днепровско-Бугского лимана (III) и Килийской дельты Дуная (IV). Молекулярная масса комплексов: 1 — 0,25—5; 2 — 5—20; 3 — 20—60; 4 — > 60 кДа.

Результаты изучения молекулярно-массового распределения комплексных соединений цинка с неразделенными на фракции РОВ свидетельствуют о широком диапазоне их молекулярной массы (рис. 6). Оказалось, что большая его часть находилась в составе комплексов с молекулярной массой 0,25—5,0 кДа (46,4—67,6% $Zn_{\text{компл}}$). Заметным было также содержание комплексных соединений Zn(II) с более

высокой молекулярной массой. Это говорит о том, что РОВ поверхностных вод имеют широкий диапазон молекулярной массы, поскольку содержат в своем составе ГВ, углеводы, включая полисахариды, соединения белковой природы и многие другие. При этом Zn(II) активно связывается как ГВ, так и углеводами. Основную же роль в комплексообразовании играют ГВ, в частности ФК как доминирующая фракция РОВ поверхностных вод.

Исследования, проведенные позже с использованием колонки с гелем HW-50, показали, что в составе комплексов Zn(II) с неразделенными РОВ преобладают соединения с молекулярной массой $\leq 5,0$ кДа (около 63,0% $Zn_{\text{компл}}$, рис. 7), что согласуется с результатами ранее проведенных исследований. При определении молекулярной массы анионных комплексов Zn(II) с ГВ оказалось, что аналогичные его соединения составляют от 56,0 до 70,0% $Zn_{\text{анион}}$. Подтверждается вывод о том, что ГВ оказывают первостепенную



7. Относительное содержание Zn(II) в составе комплексных соединений с РОВ без их разделения на группы (а) и анионных комплексов с ГВ (б, в) различной молекулярной массы в воде Каневского водохранилища: а — лето 2004 г.; б, в — весна и лето 2007 г. Молекулярная масса комплексов: 1 — > 20; 2 — 20—5; 3 — 5—1; 4 — < 1 кДа.

роль в связывании ионов Zn^{2+} и в миграции этого металла в растворенном состоянии.

Заключение

На протяжении последних лет (2007—2016 гг.) общее содержание цинка в исследованных нами водных объектах находится в пределах 10,2—158,6 мкг/дм³, а средняя концентрация $Zn_{\text{общ}}$ составляет 32,8—90,2 мкг/дм³. Достаточно высокие показатели содержания этого металла в водоемах и водотоках обусловлены как природным, так и антропогенным факторами.

В реках, озерах и водохранилищах из других регионов мира концентрация цинка существенно различается. В одних водных объектах его содержание составляет несколько микрограммов в 1 дм³, а в других достигает сотен и даже тысяч микрограммов в 1 дм³, что связано с загрязнением сточными водами металлургических комплексов с высокой его концентрацией. Столь высокие концентрации цинка, несмотря на то, что это полезный микроэлемент, могут быть опасными для жизнедеятельности водной биоты, особенно если он находится в биодоступном состоянии.

В поверхностных водах цинк мигрирует преимущественно в растворенном состоянии. Массовая доля его взвешенной формы составляет в среднем 8,9—49,4% $Zn_{\text{общ}}$. Для речных вод характерно более высокое содержание взвешенной формы цинка. Так, в воде Килийской дельты Дуная она составляет почти половину $Zn_{\text{общ}}$.

Большое значение имеет фракция лабильного цинка как потенциально биодоступная и токсичная для гидробионтов. В исследованных водных объектах ее доля не превышает в среднем 12,0—30,0% $Zn_{\text{раств}}$. Остальная часть $Zn_{\text{раств}}$ находится в комплексных соединениях с РОВ.

Первостепенную роль в связывании ионов Zn^{2+} в комплексы играют ГВ. В воде нижнего участка Киевского водохранилища в составе анионных комплексов обнаружено 44,6—72,8% $Zn_{\text{раств}}$, в воде Оболонского залива Каневского водохранилища и оз. Тельбин доля упомянутых комплексов цинка составляет соответственно 18,0—74,0 и 44,7—66,9 % $Zn_{\text{раств}}$. Летом и осенью возрастает массовая доля комплексов цинка с органическими веществами нейтральной группы, в которой доминируют углеводы — простые сахара и полисахариды. Это связано с развитием фитопланктона и высшей водной растительности как основных источников углеводов. Относительное содержание катионных комплексов $Zn(II)$ с веществами белковой природы всегда ниже, что обусловлено сравнительно низкими концентрациями в воде этих органических соединений и их деструкцией с увеличением температуры и микробиологической активности.

Связывание ионов Zn^{2+} в комплексы происходит главным образом с органическими соединениями, молекулярная масса которых составляет от < 1,0 до 5,0 кДа. В составе таких комплексов обнаружено 46,4—67,6% $Zn_{\text{раств}}$ (в отсутствие разделения РОВ на группы). Высокой остается массовая доля $Zn(II)$ в составе анионных комплексов с ГВ, молекулярная масса которых не превышает 5,0 кДа — от 58,0 до 70,0% $Zn_{\text{анион}}$.

Таким образом, комплексообразование с участием природных органических лигандов и адсорбция на взвешенных частицах — те важные факторы, которые способствуют снижению химической и биологической активности Zn(II) в водных объектах. Однако нельзя недооценивать то, что комплексы с относительно невысокой молекулярной массой в определенных условиях могут оказаться биодоступными для ассимиляции гидробионтами, а они, как правило, преобладают в составе $Zn_{\text{раств}}$.

**

У статті узагальнено результати багаторічних досліджень вмісту й форм знаходження цинку у водосховищах Дніпровського каскаду, деяких річках та малих водних об'єктах, що знаходяться в межах м. Києва. Концентрація цього металу в досліджуваних водних об'єктах останнім часом знаходиться в широкому діапазоні — від 10,2 до 156,8 мкг/дм³. Для порівняння наведено також дані стосовно вмісту цинку в річках, озерах і водосховищах з інших регіонів світу. Виявлено, що в забруднених поверхневих водах концентрація Zn(II) досягає сотень і навіть тисяч мікрограмів у 1 дм³. Цинк мігрує більшою частиною у розчиненому стані внаслідок його зв'язування в комплекси з природними органічними лігандами. Масова частка Zn(II) у складі завислих речовин становить у середньому 8,9—49,4% $Zn_{\text{заг}}$. Лабільна фракція цинку як потенційно біодоступна не перевищує 12,0—30,0% $Zn_{\text{розч}}$. Серед органічних комплексних сполук преvalюють аніонні комплекси з гумусовими речовинами, що становлять у середньому 44,8—54,8% $Zn_{\text{розч}}$. Їхня частка збільшується зі зростанням концентрації гумусових речовин. Влітку і восени помітну роль у комплексоутворенні відіграють вуглеводи, тому вміст нейтральних комплексів Zn(II) підвищується. Зв'язування йонів Zn^{2+} в комплекси відбувається переважно за участі органічних сполук з молекулярною масою $\leq 5,0$ кДа.

**

There were summarized the results of long-term investigations of Zn(II) in reservoirs of the Dnieper cascade, some rivers and small water bodies which located in Kiev city. The concentration of this metal in the studied water bodies was in a wide range — from 10,2 to 158,6 mg/dm³. The data of zinc concentration in rivers, lakes and reservoirs from other regions of the world were also given for a comparative assessment. It was revealed that the zinc concentration in contaminated surface waters reached to several hundreds and even thousands of micrograms per 1 dm³. Zinc migrated mainly in the dissolved state due to its binding into complexes with natural organic ligands. The share of Zn(II) in the composition of suspended solids was at the average 8,9—49,4% Zn_{total} . The labile fraction of zinc as potentially bioavailable did not exceed 12,0—30,0% of $Zn_{\text{dissolved}}$. Among organic complex compounds anionic complexes of Zn(II) with humic substances predominated and reached at the average 44,8—54,8% Zn_{dissolv} . Their share increased when the concentration of humic substances increased too. In summer and autumn carbohydrates play an important role in complexation, so the content of neutral Zn(II) complexes increases. Ions of Zn^{2+} were bound mainly in complexes by organic compounds with a molecular weight $\leq 5,0$ kDa.

**

1. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
2. Бактыбаева З.Б., Сулейманов Р.А., Валеев Т.К. Техногенное загрязнение малых рек в черте г. Сибая // Медицина труда и экология человека. — 2016. — № 2. — С. 53—60.

3. Белова Н.И., Ветров В.А., Пословин А.Л. Определение фоновых концентраций железа, кобальта, ртути, хрома и других микроэлементов в Южном Байкале с применением нейтронно-активационного анализа // *Круговорот вещества и энергии в водоемах: Гидрохимия и качество вод. — Лиственничное-на-Байкале, 1977. — С. 88—90.*
4. Боруцька Ю.З., Сахнюк І.І., Телегуз О.В. Вміст металів у поверхневих водах річки Стрий // *Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології: Матеріали 6-ї Всеукр. наук. конф. з міжнар. участю; Дніпропетровськ, 20—22 трав. 2014 р. — Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2014. — С. 19—21.*
5. *Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості // ДСТУ 7525:2014. — К.: Мінекономрозвитку України, 2014. — 36 с.*
6. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Микроэлементы // *Химия океана. — М.: Наука, 1979. — Т. 1. — С. 337—375.*
7. Давыдова О.А., Коровина Е.В., Ваганова Е.С. и др. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. — 2016. — Т. 8, № 2. — С. 40—50.*
8. Иванова А.А. Некоторые микроэлементы в главнейших реках Советского Союза: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новочеркасск: Гидрохим. ин-т, 1968. — 27 с.
9. *Килийская часть дельты Дуная весной 2000 г.: состояние экосистем и последствия техногенных катастроф в бассейне / Под ред. Б. Г. Александрова; НАН Украины, Одесский филиал Института биологии южных морей. — Одесса, 2001. — 128 с.*
10. Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х. Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек Европейской территории СССР // *Гидрохим. материалы. — 1966. — Т. 42. — С. 94—111.*
11. Кремлева Т.А., Шавнин А.А., Паничев С.А. Характер распределения микроэлементов в донных отложениях с низким содержанием органического вещества в озерах Западной Сибири // *Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Химия. — 2014. — № 5. — С. 26—35.*
12. Леонова Г.А., Богуш А.А., Бычинский В.А. и др. Оценка биодоступности и потенциальной опасности химических форм тяжелых металлов в экосистеме озера Большое Яровое (Алтайский край) // *Электронный научный журнал «Исследовано в России», 1328, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/143.pdf>.*
13. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // *Методы и объекты химического анализа. — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 130—145.*
14. Линник П.Н., Набиванец Б.И. *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 272 с.*
15. Линник П.Н., Набиванец Ю.Б. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // *Гидробиол. журн. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 68—71.*

16. *Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Рогюшкин И.В.* Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). — Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра, 1997. — 128 с.
17. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
18. *Нахшина Е.П.* Микроэлементы в водохранилищах Днепра. — Киев: Наук. думка, 1983. — 160 с.
19. *Нифантьева Т.И., Федорова О.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я.* Определенные константы устойчивости комплексов цинка с гуминовыми веществами природных вод методом ультрафильтрации // Журн. аналит. хим. — 1998. — Т. 53, № 7. — С. 734—737.
20. *Осадчий В.Л., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. — К.: Ніка-Центр, 2008. — 656 с.
21. *Островская Е.В.* Закономерности переноса и накопления тяжелых металлов в устьевой области р. Волги: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — М., 2000. — 33 с.
22. *Пат. 75995* Україна, МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка; винахідник: *Жежеря В.А.*, власник Інститут гідробіології НАН України. — № у 2012 05246; заяв. 27.04.2012; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
23. *Пресли Б.Дж., Треффри Дж.Г.* Судьба тяжелых металлов, принесенных в Мексиканский залив р. Миссисипи // Химическое загрязнение морской среды: Тр. I совет.-амер. симп., Одесса, СССР, 24—26 мая 1977 г. — Л.: Гидрометеиздат, 1979. — С. 55—65.
24. *Ситник Ю., Шевченко П., Забитівський Ю.* Еколого-токсикологічна характеристика Чорного Великого озера Шацького національного природного парку // Вісник Львів. ун-ту. Серія біологічна. — 2007. — Вип. 43. — С. 13—26.
25. *Скороходова А.А., Савичев О.Г.* Содержание и формы миграции меди и цинка в природных водах Васюганского болота // Вестн. Томск. гос. ун-та. — 2013. — № 368. — С. 166—172.
26. *Супаташвили Г.Д.* Гидрохимия Грузии (Пресные воды). — Тбилиси: Изд-во Тбилис. ун-та. — 2003. — 400 с.
27. *Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М.* Екстракційно-атомно-абсорбційне визначення деяких важких металів у природних водах // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). — 2016. — № 1 (35). — С. 56—61.
28. *Ташекова А.Ж., Лукашенко С.Н., Койгельдинова М.Т., Мухамедияров Н.Ж.* Характеристика элементного состава воды р. Шаган // Вестн. КрасГАУ. — 2016. — №12. — С. 141—146.
29. *Ткаченко А.Н.* Геохимия аквальных ландшафтов устьевой области Волги: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — М., 2011. — 25 с.
30. *Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 5: Триптофан — Ятрохимия* / Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. — 783 с.

31. *Шашуловская Е.А.* Роль мелководий в самоочищении равнинных водохранилищ (на примере Волгоградского водохранилища): Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Нижний Новгород, 2010. — 24 с.
32. *Allen H.E., Hansen D.L.* The importance of trace metal speciation to water quality criteria // *Water Environ. Res.* — 1996. — Vol. 68. — P. 42—54.
33. *Anderson M.A., Morel F.M.M., Guillard R.R.L.* Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity // *Nature.* — 1978. — Vol. 276. — P. 70—71.
34. *Avila-Pérez P., Balcázar M., Zarazúa-Ortega G. et al.* Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir // *Sci. Total Environ.* — 1999. — Vol. 234. — P. 185—196.
35. *Baeyens W., Goeyens L., Monteny F., Elskens M.* Effect of organic complexation on the behaviour of dissolved Cd, Cu and Zn in the Scheldt estuary // *Hydrobiologia.* — 1998. — Vol. 366. — P. 81—90.
36. *Brand L.E., Sunda W.G., Guillard R.R.L.* Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron // *Limnol. Oceanogr.* — 1983. — Vol. 28. — P. 1182—1195.
37. *Bruland K.W.* Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific // *Limnol. Oceanogr.* — 1989. — Vol. 34, N 2. — P. 269—285.
38. *Clark M.L., Lewis M.E.* Metal speciation in the upper Arkansas River, Colorado, 1990—93 // *U.S. Geol. Survey. Water-resources investigations report 96-4282.* — Denver, Colorado, 1997. — 24 p.
39. *Edokpayi J.N., Odiyo J.O., Popoola O.E., Msagati T.A.M.* Assessment of trace metals contamination of surface water and sediment: a case study of Mvudi river, South Africa // *Sustainability.* — 2016. — Vol. 8, N 2. — P. 135—147.
40. *Fabijańczyk P., Zawadzki J., Wojtkowska M.* Geostatistical study of spatial correlations of lead and zinc concentration in urban reservoir. Study case Czerniakowskie Lake, Warsaw, Poland // *Open Geosci.* — 2016. — Vol. 8. — P. 484—492.
41. *Hristov S.Hr.* Accumulation of Pb, Zn and Cu in *Scardinius erythrophthalmus* and some macrophytes from freshwater ecosystem biosphere reserve Srebarna // *Journal of International Scientific Publications: Ecology and Safety.* — 2014. — Vol. 8. — P. 415—429.
42. *Ideriah T. J. K., David-Omiema S., Ogbonna D.N.* Distribution of heavy metals in water and sediment along Abonnema shoreline, Nigeria // *Resources and Environment.* — 2012. — Vol. 2, N 1. — P. 33—40.
43. *Islam Md.R., Lahermo P., Salminen R. et al.* Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils, Bangladesh // *Environ. Geol.* — 2000. — Vol. 39, N 10. — P. 1083—1089.
44. *Jansen R.A.G., van Leeuwen H.P., Cleven R.F.M.J., van den Hoop M.A.J.T.* Speciation and lability of zinc (II) in river waters // *Environ. Sci. Technol.* — 1998. — Vol. 32. — P. 3882—3886.
45. *Joint Danube Survey 3.* Chapter (summary report) on: Metals. — International commission for the protection of the Danube River, 2014. — Version: 1.02. — 21 p.
46. *Karbassi A.R., Monavari S.M., Nabi Bidhendi Gh.R. et al.* Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River // *Environ. Monit. Assess.* — 2008. — Vol. 147. — P. 107—116.

47. *Kawabata Y., Munkhjargal T.A., Shiraishi K.* Water pollution in the rivers of northern central Mongolia caused by human activity // *J. Arid Land Studies*. — 2009. — Vol. 19, N 1. — P. 305—308.
48. *Khan M.J., Sarwar S., Khattak R.A.* Evaluation of river Jehlum water for heavy metals (Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Cd, Pb, and Cr) and it's suitability for irrigation and drinking purpose at district Muzaffarabad (A.K.) // *J. Chem. Soc. Pak.* — 2004. — Vol. 26, N 4. — P. 436—442.
49. *Klochenko P.D., Kharchenko G.V., Zubenko I.B., Shevchenko T.F.* Some peculiarities of accumulation of heavy metals by macrophytes and epiphyton algae in water bodies of urban territories // *Hydrobiol. J.* — 2007. — Vol. 43, N 6. — P. 46—57.
50. *Komy Z.R.* Determination of trace metals in Nile river and ground water by differential pulse stripping voltammetry // *Mikrochim. Acta.* — 1993. — Vol. 111. — P. 239—249.
51. *Korfalia S.I., Davies B.E.* Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers // *Advances in Environmental Research*. — 2004. — Vol. 8. — P. 599—612.
52. *Levshina S.I.* The role of humic acids in migration of metals in river water in Amur region // *Water Res.* — 2015. — Vol. 42, N 6. — P. 810—820.
53. *Lima M.O., Santos E.C.O., Jesus I.M.* Assessment of surface water in two Amazonian rivers impacted by industrial wastewater, Barcarena City, Pará State (Brazil) // *J. Braz. Chem. Soc.* — 2011. — Vol. 22, N 8. — P. 1493—1504.
54. *Linnik P.M.* Zinc, lead and cadmium speciation in Dnieper water-bodies // *Lakes and Reservoirs: Research and Management*. — 2000. — Vol. 5, N 4. — P. 261—270.
55. *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A.* Humic Substances in Surface Waters of the Ukraine // *Russ. J. General Chem.* — 2013. — Vol. 83, N13. — P. 2715—2730.
56. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. et al.* Metals in surface water of Ukraine: the migration forms, features of distribution between the abiotic components of aquatic ecosystems, and potential bioavailability // *Ibid.* — 2015. — Vol. 85, N 13. — P. 2965—2984.
57. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Zubenko I.B., Zubko A.V.* Content and forms of metals migration in the water of the Zaporozhye reservoir // *Hydrobiol. J.* — 2010. — Vol. 46, N 6. — P. 88—106.
58. *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 Pripyat' river basin // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2014. — Vol. 84, N 13. — P. 2572—2587.
59. *Mbabazi J., Twinomuhwezi H., Wasswa J. et al.* Speciation of heavy metals in water from the Uganda side of Lake Victoria. — 2010. — *Intern. J. Environ. Studies*. — Vol. 67, N 1. — P. 9—15.
60. *Muller F.L.L., Gulin S.B., Kalvøy A.* Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea // *Mar. Chem.* — 2001. — Vol. 76. — P. 233—251.
61. *Munk L.A., Faure G., Pride D.E., Bigham J.M.* Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River,

- Summit County, Colorado // *Appl. Geochem.* — 2002. — Vol. 17. — P. 421—430.
62. *Odoblašić A., Šestan I., Catic S. et al.* Chemical speciation of Zn in water of the lake Modrac and assessment of toxicity of water // *Europ. J. Sci. Res.* — 2013. — Vol. 113, N 4. — P. 616—624.
63. *Ogunfowokan A.O., Oyekunle J.A.O., Olutona G.O. et al.* Speciation study of heavy metals in water and sediments from Asunle river of the Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria // *Intern. J. Environ. Protection.* — 2013. — Vol. 3, N 3. — P. 6—16.
64. *Ollivier P., Radakovitch O., Hamelin B.* Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River // *Chem. Geol.* — 2011. — Vol. 285. — P. 15—31.
65. *Olujimi O.O., Fatoki O.S., Odendaal J.P., Oputu O.U.* Variability in heavy metal levels in river water receiving effluents in Cape Town, South Africa // *Research and practices in water quality.* — 2015. — Chap. 8. — P. 193—211.
66. *Olutona G.O., Dawodu M.O., Ajaelu J.C.* Trace metal levels and speciation pattern in the surface water of Aiba reservoir, after sorption on amberlite XAD-16 resine // *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability.* — 2013. — Vol. 7, N 1. — P. 85—90.
67. *Oquiñena-Paler Ma.K.M., Ancog R.* Copper, lead and zinc concentration in water, sediments and catfish (*Clarias macrocephalus* Gunther) from Butuanon River, Metro Cebu, Philippines // *J. Environ. Sci., Toxicol. and Food Technol.* — 2014. — Vol. 8, N 11. — P. 49—56.
68. *Pokrovsky O.S., Schott J.* Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chem. Geol.* — 2002. — Vol. 190. — P. 141—179.
69. *Poleksic V., Lenhardt M., Jaric I. et al.* Liver, gills, and skin histopathology and heavy metal content of the Danube starlet (*Acipenser Ruthenus* Linnaeus, 1758) // *Environ. Toxicol. Chem.* — 2010. — Vol. 29, N 3. — P. 515—521.
70. *Rosińska A., Dąbrowska L.* PCBs and heavy metals in water and bottom sediments of the Kozłowa Góra dam reservoir // *Arch. Environ. Protect.* — 2011. — Vol. 37, N 4. — P. 61—73.
71. *Rozan T.F., Lassman M.E., Ridge D.P., Luther III G.W.* Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers // *Nature.* — Vol. 406. — P. 879—882.
72. *Sayyed Juned A., Bhosle Arjun B.* The study of zinc metal concentration by spectrophotometric method from Godavari River at Nanded, Maharashtra // *Der Chemica Sinica.* — 2010. Vol. 1, N 2. — P. 104—109.
73. *Shephard B.K., McIntosh A.W., Atchison G.J., Nelson D.W.* Aspects of the aquatic chemistry of cadmium and zinc in a heavy metal-contaminated lake // *Water Res.* — 1980. — Vol. 14, N 8. — P. 1061—1066.
74. *Siwek H., Włodarczyk M., Gibczyńska M.* Concentration of zinc in water and bottom sediments in small water reservoir located in rural areas // *J. Elementol.* — 2012. — Vol. 17, N 4. — P. 659—667.
75. *Smical I., Muntean A., Nour E.* Research on the surface water quality in mining influenced area in North-Western part of Romania // *Geographica Pannonica.* — 2015. — Vol. 19, N 1. — P. 20—30.

76. Souza A.M., Salviano A.M., Melo J.F.B. et al. Seasonal study of concentration of heavy metals in waters from lower São Francisco River basin, Brazil // Braz. J. Biol. — 2016. — <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.05215>.
77. Srivastava N., Harit G., Srivastava R. A study of physico-chemical characteristics of lakes around Jaipur, India // J. Environ. Biol. — 2009. — Vol. 30, N 5. — P. 889—894.
78. Status of trace and toxic metals in Indian rivers. — Central water commission of the Ministry of water resources. Government of India. — 2014. — 207 p.
79. Thakare P.B., Chaudhary M.D., Tekade P.V. Chemical studies of metal pollutants on spectrophotometer of water in the rivers of Wardha District // Der Pharma Chemica. — 2012. — Vol. 4, N 2. — P. 755—760.
80. Tipping E., Loftis S., Lawlor A.J. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system // Sci. Total Environ. — 1998. — Vol. 210/211. — P. 63—77.
81. Trace metals in Norwegian surface waters, soils, and lake sediments — relation to atmospheric deposition // Report of Norwegian Institute for Water Research. — 2006. — 70 p.
82. Tran Khac V., Vinçon-Leite B., Silva T. et al. Speciation of trace metals in an urban tropical lake, Lake Pampulha, Brazil // NOVATECH. — 2016. — P. 1—5.
83. Umoren I.U., Onianwa P.C. Surface water quality status and chemical speciation of Qua Iboe River system, Niger-Delta, Nigeria // Elixir Pollution. — 2012. — Vol. 47. — P. 9064—9073.
84. Uzairu A., Okunola O.J., Wakawa R.J., Adewusi S.G. Bioavailability studies of metals in surface water of river Challawa, Nigeria // J. Appl. Chem. — 2014. — Vol. 2014. — Article ID 648453. — 9 p. — [Http://dx.doi.org/10.1155/2014/648453](http://dx.doi.org/10.1155/2014/648453).
85. Vink J.P.M. The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation // Environ. Pollut. — 2009. — Vol. 157. — P. 519—527.
86. Vystavna Yu., Huneau F., Motelica-Heino M. et al. Monitoring and flux determination of trace metals in rivers of the Seversky Donets basin (Ukraine) using DGT passive samplers // Environ. Earth Sci. — 2012. — Vol. 65. — P. 1715—1725.
87. Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P., Skobley M.P. Methodical peculiarities of the preparation of samples of suspended matter and bottom sediments // Hydrobiol. J. — 2016. — Vol. 52, N 2. — P. 83—100.