

УДК [556.531.4+574.64](28)

П. Н. Линник, В. А. Жежеря, И. Б. Зубенко, А. В. Зубко

СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ ЗАПОРЖСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Приведены результаты исследований содержания и форм миграции ряда металлов (Al, Mn, Cu, Zn, Pb и Cr) в воде Запорожского водохранилища (верхний участок) в 2009 г. Показана тенденция уменьшения их концентрации за многолетний период, начиная с 1985 по 2006 гг., что обусловлено снижением уровня антропогенной нагрузки на водоем. Рассмотрены особенности распределения металлов между взвешенной и растворенной формами, степень их связывания в комплексы с природными органическими лигандами, а также роль отдельных групп растворенных органических веществ (РОВ) в комплексообразовании. Установлено, что гумусовые вещества, как наиболее распространенная фракция РОВ, играют первостепенную роль в связывании металлов. Рассмотрено влияние концентрации кислорода на сезонную динамику марганца, а также содержания РОВ на распределение металлов среди их сосуществующих форм.

Ключевые слова: Запорожское водохранилище, металлы, взвешенные и растворенные формы, комплексные соединения, гумусовые вещества.

Особенностью Запорожского водохранилища является то, что оно расположено в Донецко-Приднепровском промышленном регионе, который среди других регионов страны занимает одно из ведущих мест по выбросам вредных веществ в атмосферу на единицу площади, загрязнению рек, дефициту воды и совокупности антропогенных воздействий [3, 15, 21]. В наибольшей степени антропогенному загрязнению подвержены верхний участок водохранилища и впадающие здесь притоки.

По данным А.И. Кораблевой [4], в антропогенный круговорот ежегодно вовлекается в среднем 3,4 км³ воды, из которых примерно 2,0 км³ возвращается в водохранилище и его притоки в виде сточных вод разной степени очистки, включающих небезопасные для биоты и человека компоненты.

Запорожское водохранилище в течение многих лет интенсивно загрязнялось минеральными и органическими веществами, пестицидами, нефтепродуктами и соединениями тяжелых металлов.

Ранее постоянный контроль содержания тяжелых металлов в воде и донных отложениях Запорожского водохранилища осуществлялся сотрудниками научно-исследовательского института биологии Днепропетровского на-

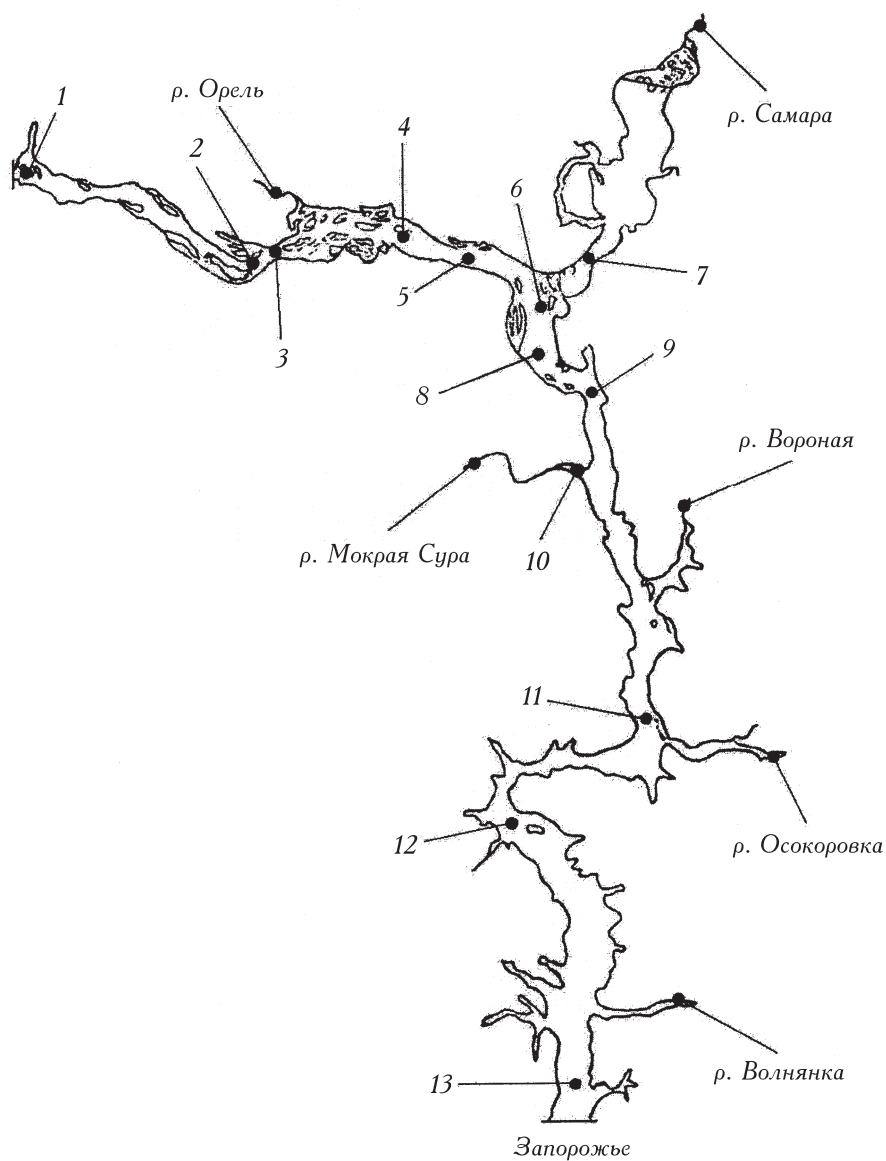
© Линник П. Н., Жежеря В. А., Зубенко И. Б., Зубко А. В., 2010

ционального университета. Было показано, что экосистема указанного водохранилища характеризуется достаточно высокими показателями загрязнения этой группой химических веществ [3, 4, 20]. Эти исследования касались в основном общего содержания тяжелых металлов в отдельных компонентах водохранилища (вода, донные отложения, биота), что позволяло проследить тенденции изменения уровня загрязнения в пространственно-временном аспекте.

В то же время известно, что на основании результатов подобных исследований достаточно трудно оценить опасность этого вида загрязнения для гидробионтов, поскольку токсичность металлов во многом определяется их состоянием (формами миграции) в водной среде. Связанное состояние металлов, независимо от того, каким путем оно достигается — адсорбцией на взвешях или комплексообразованием с участием растворенных органических веществ (РОВ), обуславливает существенное снижение химической и биологической активности металлов и, в конечном итоге, их токсичности для биоты. Вполне вероятно, что взвешенную форму металлов следует рассматривать как потенциально менее опасную для водных организмов, так как в условиях замедления течения она способна к седиментации, приводящей к самоочищению водной среды [22]. Однако не менее важным для оценки потенциальной токсичности металлов является их распределение среди растворенных форм как более биодоступных. Особое значение в этой связи имеет соотношение свободных (гидратированных) ионов как наиболее токсичной формы и комплексных соединений с РОВ как менее токсичной или вообще нетоксичной формы. Такие данные по Запорожскому водохранилищу ранее не рассматривались.

Поэтому целью настоящей работы было исследование современного уровня содержания некоторых металлов (Al, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu) и их сосуществующих форм в воде Запорожского водохранилища, в частности свободных ионов и комплексных соединений с РОВ, а также установление роли отдельных групп РОВ в комплексообразовании. Необходимость изучения миграции и распределения алюминия среди абиотических компонентов водных экосистем вызвана тем, что этот металл рассматривается как приоритетный токсикант [23]. Степень его токсичности, как и многих тяжелых металлов, зависит от форм нахождения в водной среде [9, 16]. Исследования состояния алюминия в поверхностных водах Украины ранее практически не проводились, хотя такие сведения крайне важны с экологических позиций [11].

Материал и методика исследований. Пробы воды для анализа на содержание металлов отбирали батометром Молчанова из поверхностного (~ 0,5 м) и придонного (~ 0,3—0,5 м от поверхности донных отложений) слоев во время экспедиций по каскаду водохранилищ Днепра (1985—1994 гг.) в соответствии с сеткой станций, указанной на карте-схеме Запорожского водохранилища (рис. 1). Исследованиями верхней части водохранилища в 2009 г. были охвачены станции 4, 5, 7 и 8. Пробы воды отбирали с помощью модифицированного батометра-бутылки.



1. Карта-схема Запорожского водохранилища с указанием сетки станций отбора проб воды, обозначенных соответствующими номерами.

Разделение взвешенных и растворенных форм металлов достигалось путем мембранной фильтрации проб воды с использованием мембранных фильтров «Супрог» (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Содержание металлов в составе взвешенных веществ определяли после мокрого сжигания фильтров со взвесью в смеси концентрированных серной и азотной кислот квалификации «х. ч.».

Концентрацию лабильной фракции алюминия, а также свободных (гидратированных) ионов других исследованных металлов определяли в фильтрованной природной воде без какой-либо предварительной ее пробоподготовки. Суммарное содержание растворенных форм металлов находили после полного фотохимического разрушения РОВ, а концентрацию металлов в составе их органических комплексов — после вычитания величины содержания свободных ионов. Фотолиз РОВ осуществляли в кварцевых стаканах емкостью 40—50 см³ после подкисления содержащихся в них растворов серной кислотой до pH ≈ 1,0—1,5, добавления к ним нескольких капель 30%-ного раствора H₂O₂ и облучения УФ-светом (ртутно-кварцевая лампа ДРТ-1000) в течение 2,5 ч.

Для исследования распределения металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы применяли метод ионообменной хроматографии. Для этого использовали стеклянные колонки, заполненные целлюлозными сорбентами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза). Параметры колонок: длина — 27,5 см, диаметр — 2,2 см, высота столбиков сорбентов — соответственно 4,3 и 5,7 см. Свободные объемы колонок соответственно 15,0 и 17,6 см³. Последовательное пропускание пробы фильтрованной воды (0,5—1,0 дм³) через такие колонки позволяет разделить РОВ на три группы: кислотную, или анионную, основную, или катионную и нейтральную. В первой из них доминируют гумусовые вещества (ГВ), во второй — соединения белковой природы и в третьей — углеводы. В каждой из полученных фракций РОВ определяли содержание исследованных металлов после фотохимической деструкции органических веществ, как описано выше.

Содержание алюминия находили фотометрическим методом с использованием реагента хромазуrolа-S [19]. Концентрацию марганца (II), меди (II) и хрома (III) определяли хемилюминесцентными методами [13, 17], а цинка (II) и свинца (II) — с помощью метода анодной инверсионной вольтамперометрии [14].

Результаты исследований и их обсуждение

Ниже (рис. 2) приведены данные о среднегодовом содержании металлов в воде Запорожского водохранилища и его изменениях в течение 1985—2006 гг.¹ Результаты этих исследований свидетельствуют о постепенном снижении концентрации металлов в воде, которое наметилось в конце 90-х годов прошлого столетия, что связано со спадом промышленного производства и уменьшением вследствие этого антропогенной нагрузки на водоем.

Полученные нами величины содержания металлов в воде Запорожского водохранилища в 2009 г. (таблица) оказались несколько выше, чем в

¹ Данные о содержании металлов за период 1995—2006 гг. заимствованы из Гидрохимического справочника [18] и работы [20], а о содержании Zn и Pb за период с 1985 по 1994 г. получены нами во время экспедиционных сборов материала.

**Распределение металлов среди взвешенных и растворенных форм в воде
верхнего участка Запорожского водохранилища (2009 г.)**

Даты отбора проб		Общее содержание, мкг/дм ³	Взвешенные формы		Растворенные формы	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
Алюминий						
06.04	<i>n</i>	<u>37,2 – 64,5</u> 54,5	<u>25,1 – 38,0</u> 31,3	57,4	<u>6,5 – 36,5</u> 23,2	42,6
	<i>g</i>	<u>43,2 – 52,7</u> 48,0	<u>21,5 – 31,7</u> 27,2	56,6	<u>11,5 – 26,5</u> 20,8	43,4
09.06	<i>n</i>	<u>61,8 – 81,8</u> 68,9	<u>24,0 – 26,3</u> 25,2	36,6	<u>35,5 – 57,8</u> 43,7	63,4
	<i>g</i>	<u>63,3 – 110,0</u> 82,9	<u>30,0 – 43,0</u> 35,9	43,3	<u>33,3 – 67,0</u> 47,0	56,7
31.08	<i>n</i>	<u>127,7 – 135,2</u> 130,5	<u>85,9 – 93,2</u> 89,8	68,8	<u>34,5 – 44,9</u> 40,7	31,2
	<i>g</i>	<u>140,0 – 159,2</u> 148,8	<u>95,0 – 122,6</u> 107,0	71,8	<u>36,6 – 44,9</u> 41,8	28,2
26.11	<i>n</i>	<u>67,9 – 81,0</u> 73,3	<u>55,5 – 61,8</u> 59,7	81,4	<u>6,2 – 19,3</u> 13,6	18,6
	<i>g</i>	<u>74,4 – 86,2</u> 79,6	<u>64,9 – 68,4</u> 67,2	84,4	<u>6,2 – 21,3</u> 12,4	15,6
Марганец						
06.04	<i>n</i>	<u>20,0 – 80,5</u> 44,0	<u>10,0 – 19,3</u> 13,8	31,4	<u>7,6 – 69,0</u> 30,2	68,6
	<i>g</i>	<u>17,5 – 83,0</u> 49,2	<u>9,5 – 17,6</u> 14,0	28,5	<u>5,2 – 68,0</u> 35,2	71,5
09.06	<i>n</i>	<u>69,2 – 93,7</u> 82,5	<u>8,6 – 10,8</u> 9,3	11,3	<u>60,0 – 85,0</u> 73,2	88,7
	<i>g</i>	<u>79,5 – 123,0</u> 101,0	<u>11,3 – 35,0</u> 20,2	20,0	<u>70,0 – 97,5</u> 80,8	80,0
31.08	<i>n</i>	<u>60,3 – 119,0</u> 81,8	<u>25,4 – 59,0</u> 36,6	44,7	<u>28,5 – 60,0</u> 45,2	55,3
	<i>g</i>	<u>107,0 – 198,0</u> 149,0	<u>46,7 – 85,7</u> 67,5	45,3	<u>28,0 – 140,0</u> 81,5	54,7
26.11	<i>n</i>	<u>45,6 – 64,7</u> 51,5	<u>9,0 – 26,7</u> 16,5	32,0	<u>28,0 – 40,0</u> 35,0	68,0
	<i>g</i>	<u>27,2 – 46,4</u> 37,0	<u>7,2 – 12,3</u> 9,7	26,2	<u>20,0 – 36,0</u> 27,3	73,8

Продолжение табл.

Даты отбора проб		Общее содержание, мкг/дм ³	Взвешенные формы		Растворенные формы	
			мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
Хром						
06.04	<i>n</i>	<u>19,0 – 27,9</u> 23,3	<u>1,3 – 4,1</u> 2,3	9,9	<u>17,2 – 25,4</u> 21,0	90,1
	<i>g</i>	<u>16,5 – 21,7</u> 18,7	<u>1,2 – 3,2</u> 2,1	11,2	<u>13,9 – 20,3</u> 16,6	88,8
09.06	<i>n</i>	<u>17,5 – 50,0</u> 25,4	<u>5,4 – 11,9</u> 9,0	35,4	<u>5,6 – 40,0</u> 16,4	64,6
	<i>g</i>	<u>11,8 – 27,4</u> 19,6	<u>6,3 – 13,4</u> 9,4	48,0	<u>6,0 – 15,2</u> 10,2	52,0
31.08	<i>n</i>	<u>17,4 – 35,0</u> 26,9	<u>5,7 – 9,3</u> 7,2	26,8	<u>11,5 – 25,5</u> 19,7	73,2
	<i>g</i>	<u>13,7 – 26,3</u> 21,5	<u>4,2 – 11,3</u> 7,2	33,5	<u>10,0 – 17,5</u> 14,3	66,5
26.11	<i>n</i>	<u>24,5 – 32,8</u> 29,3	<u>6,3 – 9,2</u> 7,5	25,6	<u>16,8 – 25,3</u> 21,8	74,4
	<i>g</i>	<u>21,7 – 36,3</u> 32,5	<u>5,4 – 10,6</u> 7,0	21,5	<u>16,4 – 30,2</u> 25,5	78,5
Медь						
06.04	<i>n</i>	<u>32,4 – 46,5</u> 41,0	<u>4,4 – 12,5</u> 8,5	20,7	<u>28,0 – 38,0</u> 32,6	79,3
	<i>g</i>	<u>19,1 – 37,9</u> 27,3	<u>3,1 – 7,8</u> 5,7	20,9	<u>16,0 – 32,0</u> 21,6	79,1
31.08	<i>n</i>	<u>32,5 – 43,9</u> 37,6	<u>9,5 – 13,0</u> 11,8	31,4	<u>20,0 – 31,9</u> 25,8	68,6
	<i>g</i>	<u>23,7 – 37,0</u> 30,5	<u>8,0 – 11,5</u> 9,6	31,5	<u>15,0 – 28,0</u> 20,9	68,5
26.11	<i>n</i>	<u>19,3 – 25,8</u> 23,6	<u>6,3 – 9,8</u> 7,8	33,0	<u>12,8 – 18,2</u> 15,8	67,0
	<i>g</i>	<u>24,5 – 27,2</u> 25,9	<u>5,2 – 11,6</u> 7,6	29,3	<u>13,8 – 21,0</u> 18,3	70,7
Цинк						
06.04	<i>n</i>	<u>67,9 – 158,6</u> 108,4	<u>12,9 – 28,6</u> 19,7	18,2	<u>55,0 – 130,0</u> 88,7	81,8

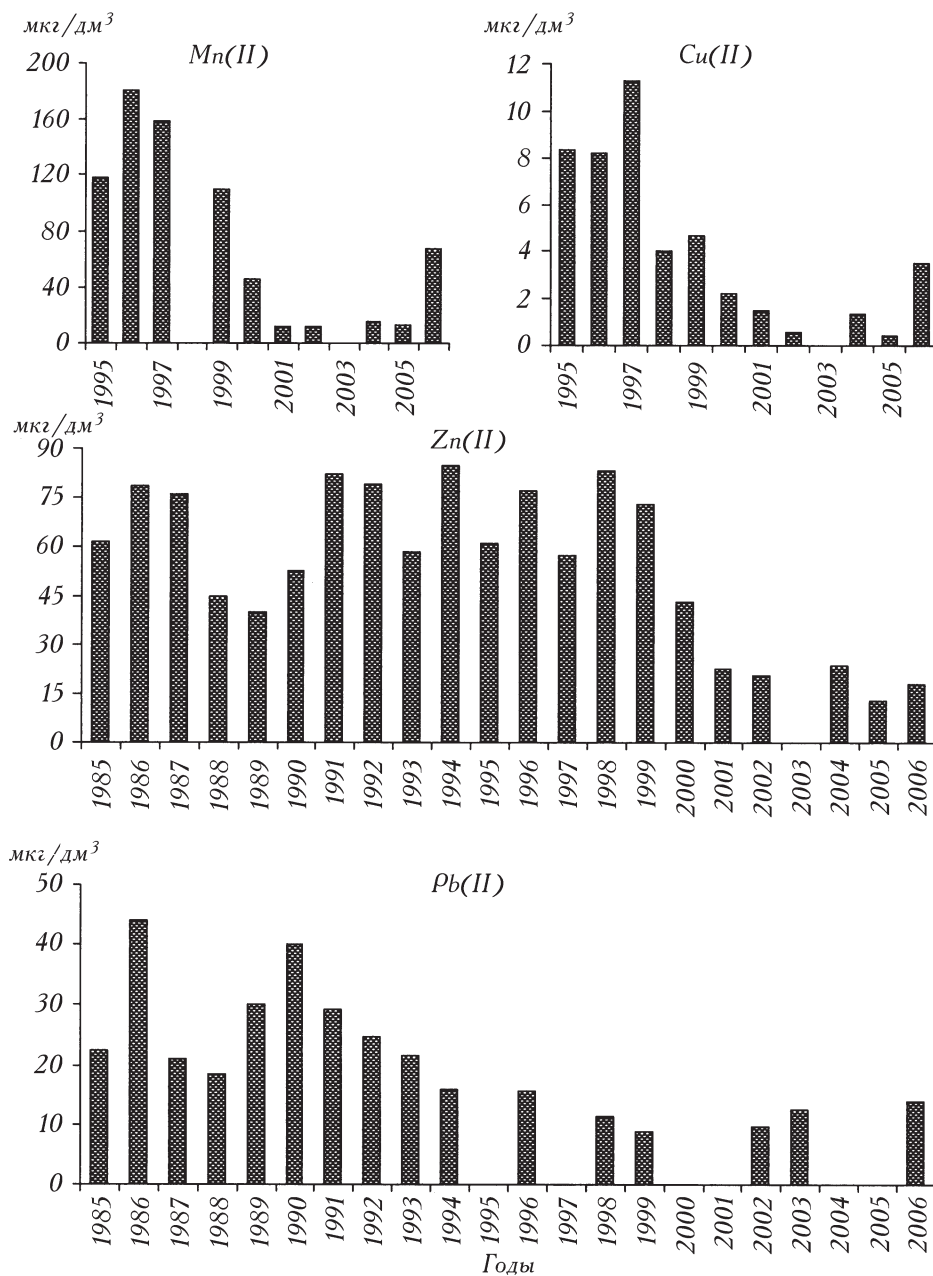
Продолжение табл.

Даты отбора проб	Общее содержание, мкг/дм ³	Взвешенные формы		Растворенные формы	
		мкг/дм ³	%	мкг/дм ³	%
<i>g</i>	55,2 – 129,4	11,8 – 19,4	16,9	42,0 – 110,0	83,1
	91,7	15,5		76,2	
31.08 <i>n</i>	43,6 – 98,6	18,3 – 42,6	43,3	24,6 – 56,0	56,7
	60,9	26,4		34,5	
<i>g</i>	35,2 – 69,4	15,8 – 29,5	42,9	19,4 – 39,9	57,1
	51,7	22,2		29,5	
Свинец					
06.04 <i>n</i>	4,1 – 6,2	1,9 – 3,0	49,0	1,8 – 3,7	51,0
	5,1	2,5		2,6	
<i>g</i>	4,7 – 5,8	2,6 – 3,8	57,4	1,6 – 2,6	42,6
	5,4	3,1		2,3	
31.08 <i>n</i>	7,2 – 9,3	4,2 – 4,5	54,4	3,0 – 4,8	45,6
	7,9	4,3		3,6	
<i>g</i>	7,0 – 8,9	4,5 – 5,7	60,2	2,7 – 4,0	39,8
	8,3	5,0		3,3	

П р и м е ч а н и е. Над чертой — пределы колебаний, под чертой — средние величины содержания; относительное содержание взвешенной и растворенной форм металлов рассчитано в % к общей концентрации с учетом средних значений; *n* и *g* — соответственно поверхностный и придонный горизонты воды.

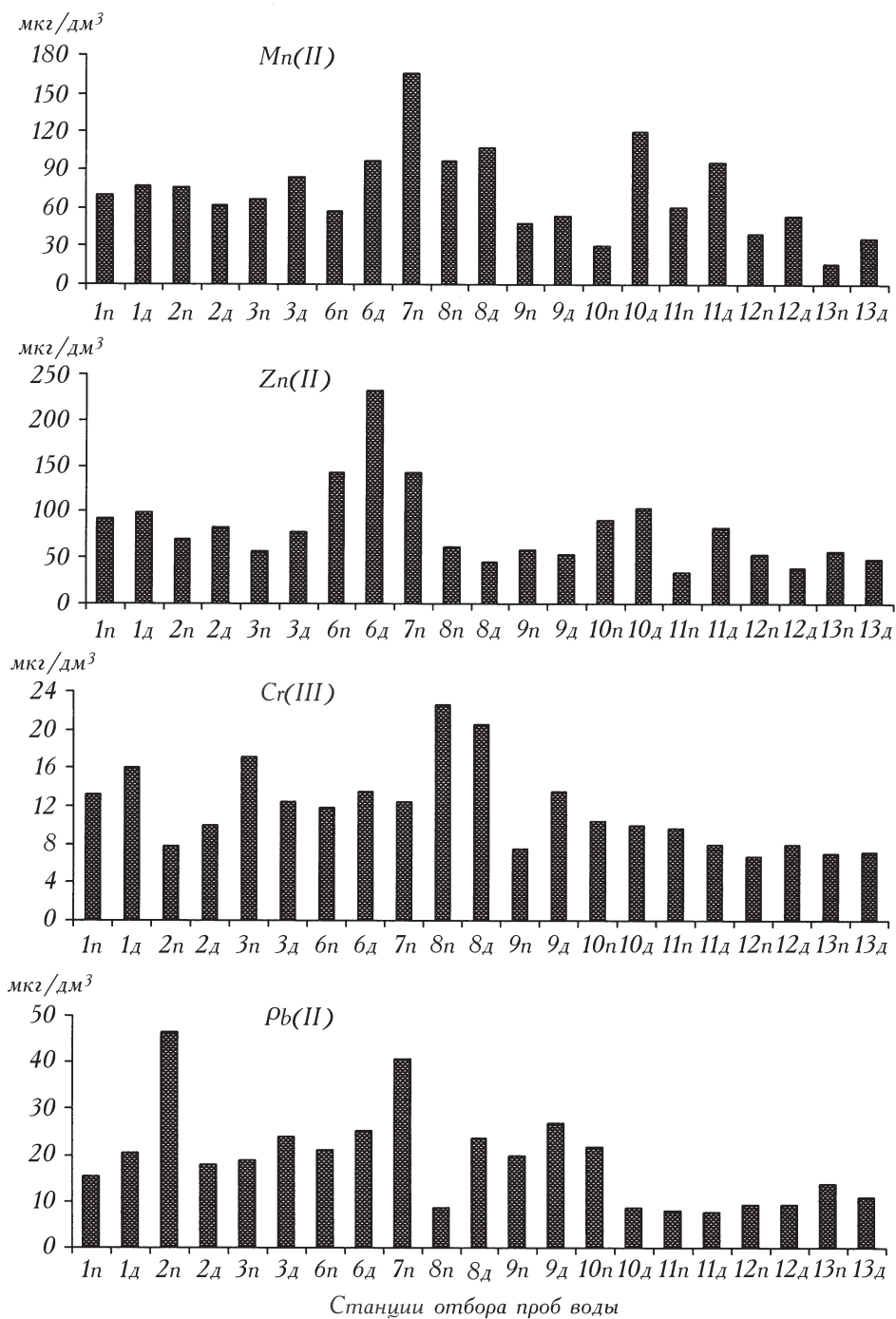
2001—2006 гг. (см. рис. 2). Однако в данном случае речь идет о верхнем участке водохранилища, который больше всего подвержен антропогенному воздействию из-за поступления загрязненных сточных вод промышленных предприятий городов Днепропетровска и Днепропетровска. К тому же пробы воды отбирались в черте города. Возможно, другие участки водохранилища загрязнены металлами в меньшей степени. Так, в сентябре 1994 г.² нижняя часть Запорожского водохранилища оказалась менее загрязненной, чем верхняя, в чем можно убедиться на примере марганца, цинка, хрома и свинца (рис. 3). Отсутствие соответствующих данных в современных условиях не позволяет объективно оценить уровень загрязнения рассматриваемого водоема в целом. Определенное влияние на величины содержания веществ в воде, в том числе и соединений металлов, оказывает водность года. С ее снижением концентрации металлов, как и некоторых других веществ, возрастают.

² В сентябре 1994 г. состоялась международная украинско-канадская экспедиция по всему каскаду днепровских водохранилищ. Поэтому полученные в 2009 г. данные в ряде случаев сравниваются с результатами исследований 1994 г.



2. Среднегодовое содержание марганца, меди, цинка и свинца в воде Запорожского водохранилища за многолетний период исследований.

В сезонном аспекте наблюдается увеличение концентрации металлов в летний период, что отчетливо прослеживается, прежде всего, для таких из них, как алюминий, марганец и хром (см. таблицу). Если учесть, что в последние годы (2007—2009 гг.) водность снижалась, особенно заметно в лет-



3. Содержание марганца, цинка, хрома и свинца в воде Запорожского водохранилища в сентябре 1994 г. (станции отбора проб воды указаны на карте-схеме, см. рис. 1). Здесь и на рис. 4—6 и 8: *n* и *д* — соответственно поверхностный и придонный горизонты воды.

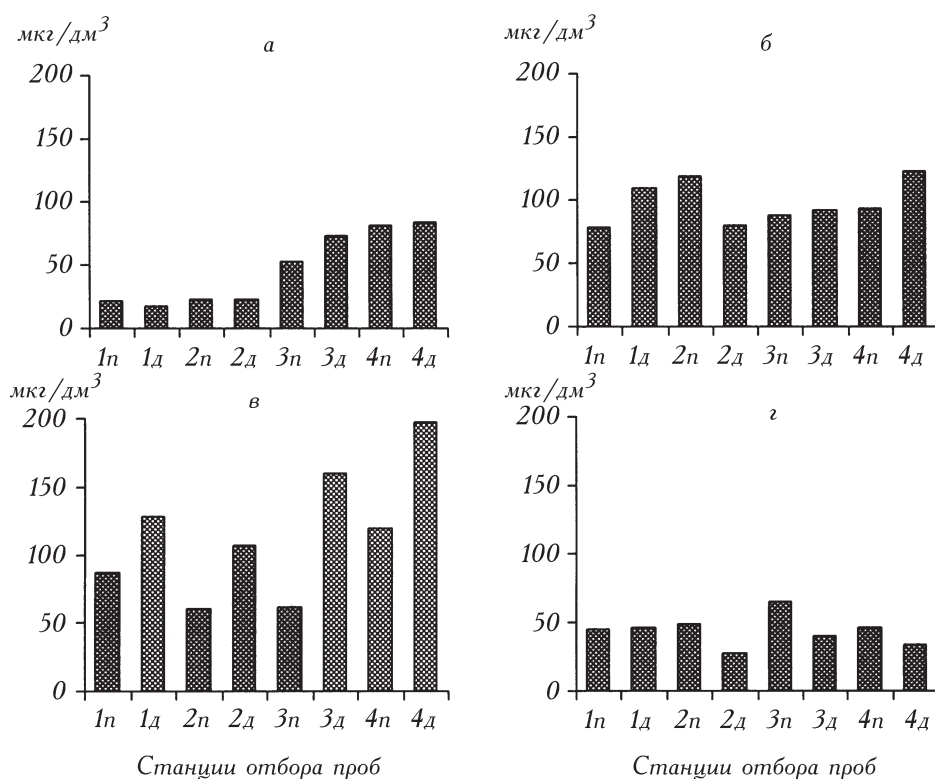
ние месяцы, то это можно рассматривать как одну из причин некоторого повышения содержания металлов в воде.

В незагрязненных водоемах летом концентрации металлов обычно ниже, чем в другие сезоны года, из-за их извлечения из воды фитопланктоном и другими водными организмами. Однако в нашем случае подобной картины не наблюдается, что может свидетельствовать о постоянном загрязнении верхнего участка водохранилища соединениями металлов.

Увеличение концентрации марганца в воде в значительной степени зависит от содержания растворенного кислорода. Снижение содержания O_2 в воде до полного его дефицита приводит к существенному повышению концентрации марганца, что нами неоднократно отмечалось [6—8]. В этом отношении интересны сезонные изменения содержания марганца в воде Запорожского водохранилища (рис. 4).

Повышение концентрации марганца летом оказалось несколько неожиданным, поскольку именно в этот период обычно происходит ее снижение вследствие развития фитопланктона и водной растительности [1]. В случае Запорожского водохранилища трудно говорить о такой взаимосвязи. По всей видимости, на динамику содержания марганца оказывало влияние состояние кислородного режима. Если весной насыщенность воды кислородом составляла 127,5 и 139,4% в придонном и поверхностном слоях, то летом она снизилась соответственно до 65 и 73% (рис. 5). Даже осенью насыщенность воды кислородом не достигала 100%, оставаясь на уровне 85 и 92% соответственно в поверхностном и придонном слоях воды. Низкая концентрация кислорода отмечалась в воде верхнего участка Запорожского водохранилища и ранее. Так, летом и осенью 2007 г. содержание O_2 находилось в пределах соответственно 2,5—5,2 мг/дм³ (29,6—61,8% насыщения) и 3,7—6,6 мг/дм³ (31,6—56,7% насыщения), а зимой 2008 г. оно не превышало 5,9—9,4 мг/дм³ (47,3—66,0% насыщения) [2]. Поэтому не исключена возможность поступления марганца из донных отложений при столь существенном снижении концентрации кислорода (примерно в 2,5—3 раза) по сравнению с весенним периодом 2009 г. В конце августа концентрация марганца в придонном слое воды была примерно в 1,5—2 раза выше, чем в поверхностном (см. рис. 4), что подтверждает наш вывод о возможном поступлении марганца из донных отложений в условиях формирования дефицита O_2 .

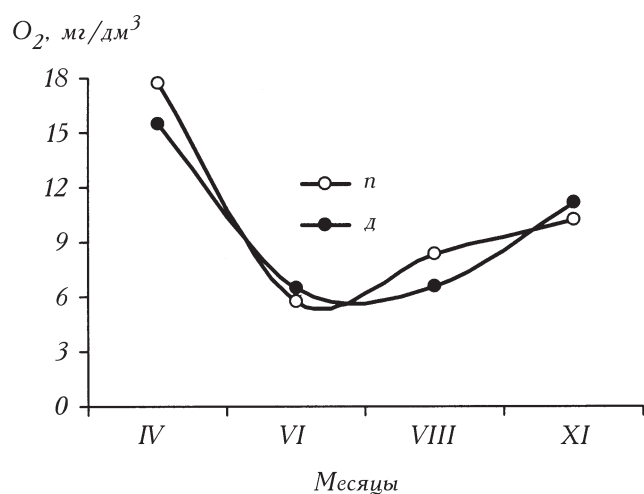
Соотношение взвешенных и растворенных форм металлов. Распределение металлов среди взвешенных и растворенных форм характеризуется некоторыми особенностями (см. таблицу, с. 101). Так, алюминий и свинец преобладают в составе взвешенной фракции, доля которой колеблется в пределах соответственно 36,6—84,8% и 49,0—60,2%, составляя в среднем 62,6 и 55,3%. Марганец обычно также мигрирует в составе взвешенных частиц, однако в период проведения исследований в 2009 г. большая его часть находилась в растворенном состоянии. Относительное содержание взвешенной формы этого металла не превышало 35,0% при колебаниях в пределах 11,3—45,3%. Преимущественное нахождение в виде растворенных форм оказалось характерным и для других металлов. В частности, взвешенная



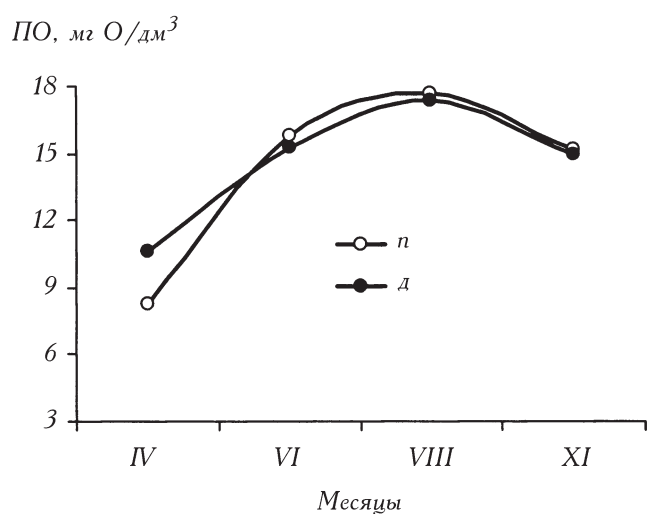
4. Сезонные изменения содержания $Mn_{\text{общ}}$ в воде Запорожского водохранилища в 2009 г.: а — апрель; б — июнь; в — август; г — ноябрь.

форма хрома составляла в среднем 26,5% (9,9—48,0%), меди — 27,8% (20,7—33,0%), цинка — 30,4% (16,9—43,3%).

Такое распределение металлов среди взвешенных и растворенных форм может быть обусловлено рядом факторов. Во-первых, низкими показателями содержания взвешенных веществ (0,9—16,2 мг/дм³, в среднем 6,9 мг/дм³). Количество взвесей в воде Запорожского водохранилища, как и в других водохранилищах Днепроовского каскада, постоянно невысокое. Так, в сентябре 1994 г., во время проведения украинско-канадской экспедиции, содержание взвешенных веществ в воде Запорожского водохранилища находилось в довольно широком интервале — 2,3—38,8 мг/дм³, однако в среднем не превышало 11,0 мг/дм³. Во-вторых, существенное значение имеет природа взвеси (доминирование в ней неорганической или органической составляющей), от которой во многом зависит ее сорбционная способность. Состояние металлов в водном растворе также сказывается на их распределении среди взвешенной и растворенной форм, так как свободные ионы металлов и комплексные соединения с РОВ по-разному сорбируются взвешенными частицами [12]. Относительное содержание взвешенной формы металлов возрастало летом, что связано, по всей вероятности, с развитием фитопланктона, то есть преобладанием в составе взвешенных веществ органи-



5. Изменение концентрации растворенного кислорода в воде Запорожского водохранилища в 2009 г.



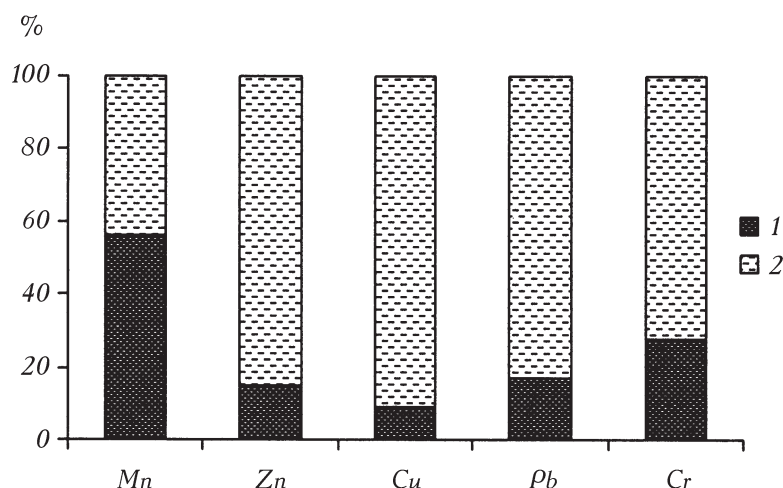
6. Изменение перманганатной окисляемости (ПО) воды Запорожского водохранилища в течение 2009 г.

ческой составляющей. Однако это возрастание не достигало такой степени, чтобы взвешенная форма доминировала.

Преобладание растворенных форм металлов определяется также интенсивностью комплексобразования, которое зависит как от концентрации органических веществ в воде, так и от их компонентного состава. По результатам наших исследований, содержание органических веществ, исходя из значений перманганатной окисляемости (ПО), существенно повышалось летом (почти в два раза по сравнению с весенним периодом, рис. 6), обуславливая увеличение доли растворенной фракции металлов за счет их связывания в комплексы.

В сентябре 1994 г. большая часть исследованных нами металлов, кроме марганца, также преобладала в растворенном состоянии (рис. 7), хотя содержание взвешенных веществ было вы-

соким, как для этого периода, из-за развития водорослей. Наиболее вероятно, этому способствовало комплексобразование с участием РОВ, концентрации которых были достаточно высоки. Так, ПО воды в период проведения исследований менялась от 10,3 до 14,2 мг O/дм³ (в среднем 11,4 мг O/дм³), а бихроматная окисляемость (БО) находилась в пределах 17,0—34,2 мг O/дм³ (в среднем 27,3 мг O/дм³, что соответствует содержанию органического углерода (C_{орг}) примерно 10,3 мг/дм³). По данным [1], средняя концентрация



7. Средние показатели соотношения взвешенной (1) и растворенной (2) форм металлов в воде Запорожского водохранилища в сентябре 1994 г.

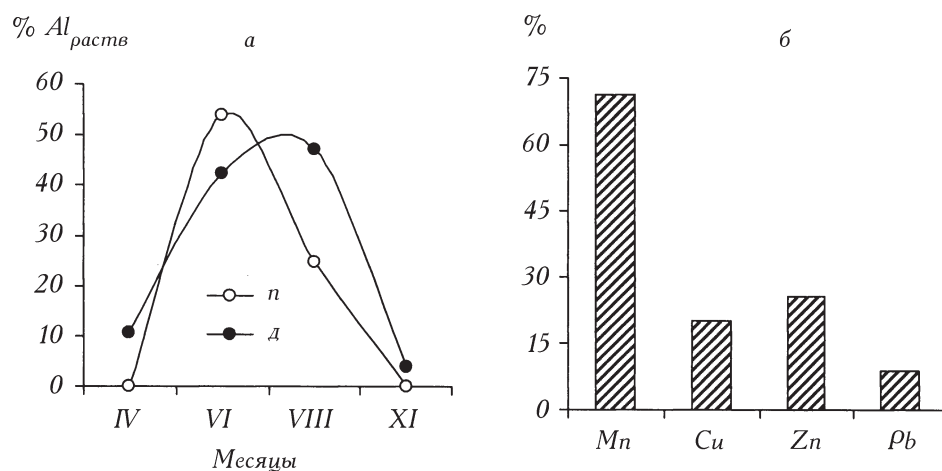
$C_{орг}$ в воде Запорожского водохранилища в различные годы исследований составляла весной, летом и осенью соответственно 9,6—9,9 мг/дм³, 7,1—11,7 и 1,8—3,6 мг/дм³. Следовательно, полученные нами в сентябре 1994 г. данные оказались несколько выше по сравнению даже с летним периодом.

Степень связывания ионов металлов в комплексы с природными органическими лигандами. Данные об относительном содержании лабильной фракции алюминия³ (рис. 8, а) и свободных (гидратированных) ионов других исследованных металлов (рис. 8, б) свидетельствуют о преимущественном их нахождении в виде комплексных соединений. Исключение, как обычно, составляет марганец, который в значительно меньшей степени связывается в комплексы с РОВ.

Если относительное содержание марганца в составе органических комплексных соединений не превышает 30% $Mn_{раств}$, то для меди, цинка и свинца этот показатель составляет соответственно около 80, 75 и 90% их концентрации в растворе.

Для марганца характерна низкая степень закомплексованности в поверхностных водах Украины, причем она уменьшается, как правило, вниз по каскаду днепровских водохранилищ, а в водоемах Северо-западного Причерноморья достигает минимальных значений [5]. Некоторое ее повышение наблюдается в летне-осенний период, когда возрастает содержание органических веществ в воде. Остальные металлы характеризуются довольно вы-

³ Лабильную фракцию алюминия также могут составлять его комплексные соединения с органическими лигандами, которые обладают меньшей прочностью и определяются фотометрически непосредственно в пробе свежесобранной воды при использовании реактива хромазурола-S.



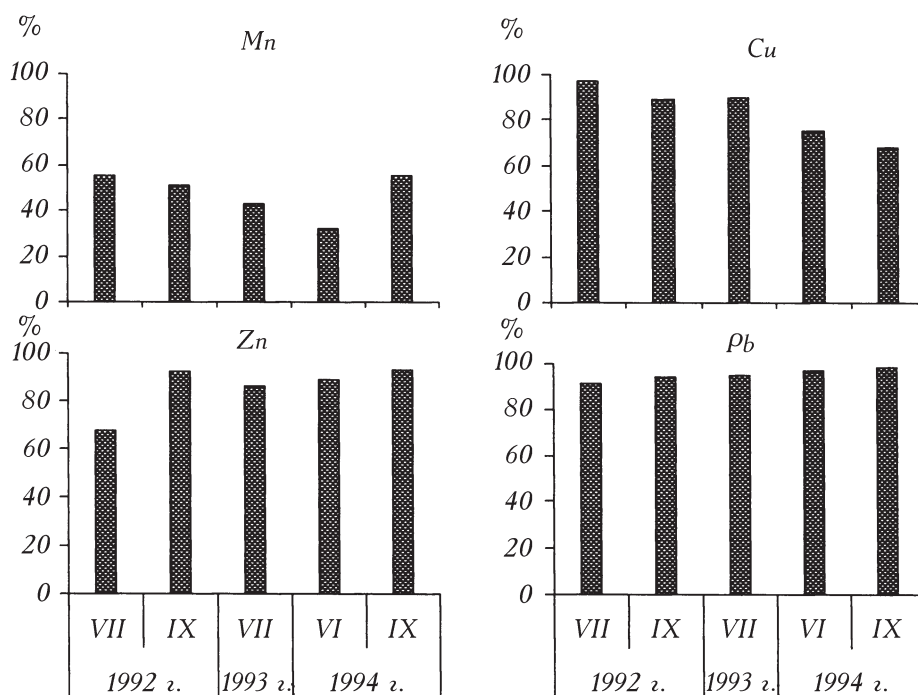
8. Относительное содержание лабильной фракции алюминия (а) и свободных (гидратированных) ионов металлов (б) в воде верхнего участка Запорожского водохранилища в 2009 г.

сокими показателями связывания в комплексы, причем степень их закомплексованности также увеличивается в конце лета и в начале осеннего периода, хотя возможны и некоторые отклонения от этого. При этом свинцу свойственна самая высокая степень связывания в комплексы с РОВ, о чем свидетельствуют ранее полученные данные для Запорожского водохранилища (рис. 9).

Максимальное содержание лабильной фракции алюминия наблюдается в летний период, тогда как весной и осенью она обнаруживается в незначительных количествах или отсутствует вовсе (см. рис. 8, а).

Ниже (рис. 10) для сравнения приведены также данные о связывании металлов в комплексы в воде водохранилищ Днепра в сентябре 1994 г. Можно видеть, что марганец больше всего связывался в комплексы с РОВ в воде Днепродзержинского и Запорожского водохранилищ, а относительное содержание комплексных соединений меди увеличивалось вниз по каскаду водохранилищ. При этом в воде Каневского водохранилища оно было самым низким и не превышало 40% общего содержания растворенной меди. Для цинка и свинца высокая степень связывания в комплексы наблюдалась практически во всех водохранилищах Днепровского каскада.

Для меди чаще всего характерна высокая степень закомплексованности, но иногда она может быть довольно низкой, что не всегда удается объяснить лишь с химической точки зрения, поскольку ионы Cu^{2+} активно связываются в комплексы. Например, в октябре 1993 г. доля комплексных соединений $Cu(II)$ с РОВ в воде Киевского и Каневского водохранилищ не превышала соответственно 57,0 и 55,5%, тогда как в августе этого же года степень связывания меди в комплексы достигала 76,5 и 96,4%. Осенью 2008 г. (сентябрь, ноябрь) относительное содержание комплексных соединений меди с РОВ в воде Киевского водохранилища также было довольно низким и не

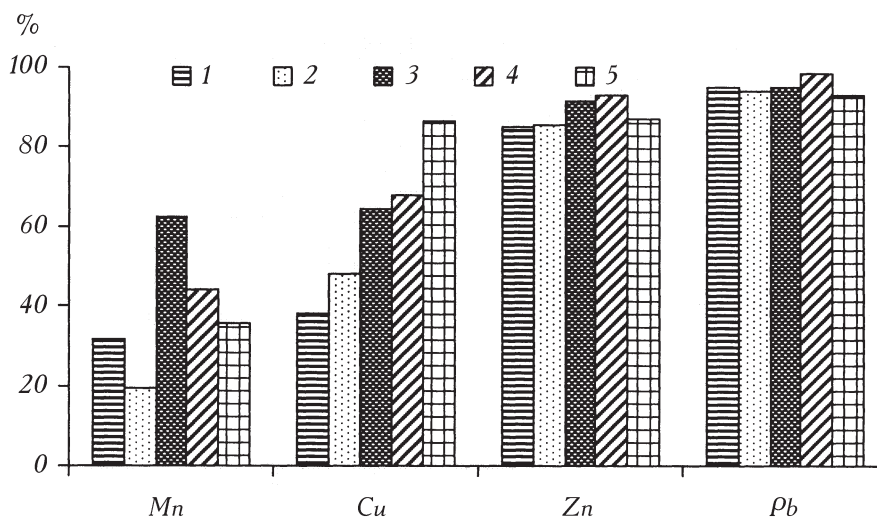


9. Степень связывания металлов в комплексы с РОВ в воде Запорожского водохранилища летом и осенью 1992—1994 гг.

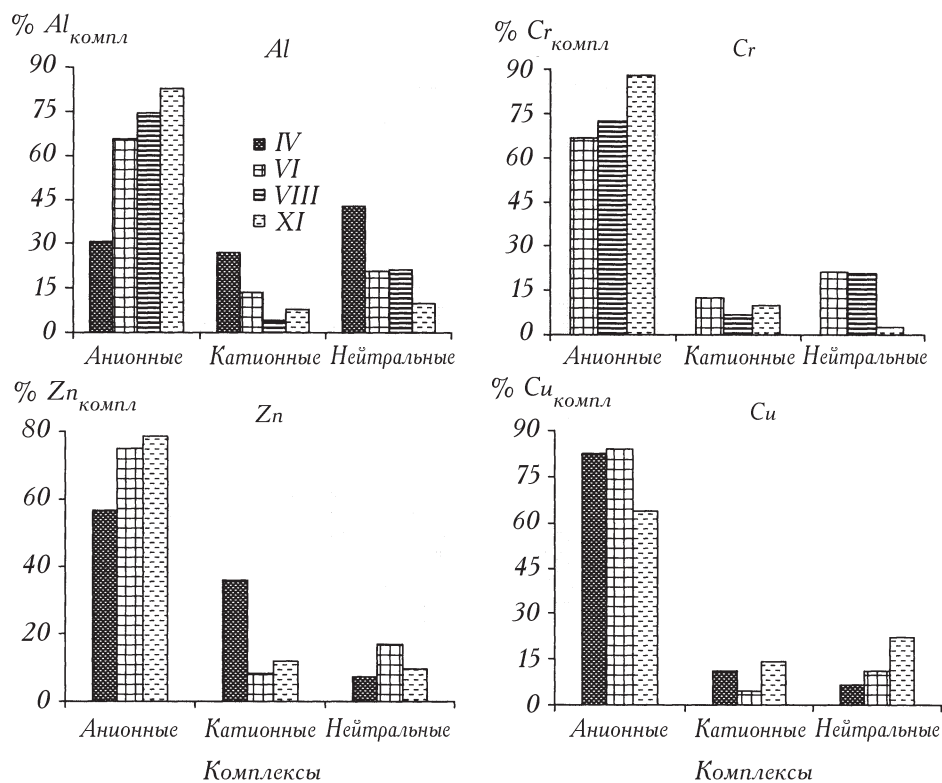
превышало 60 и 30%, хотя органических веществ было достаточно для связывания ионов Cu^{2+} в комплексные соединения. Концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ исходя из данных о БО, составляла 14,7 и 7,8 мг/дм³. Однако здесь существенное значение имеет не столько общее содержание РОВ в воде, сколько их компонентный состав. Концентрация ГВ ближе к осени снижается, а они, как известно, образуют наиболее прочные комплексы с металлами, в том числе с медью [10, 24]. И это подтверждается результатами предыдущих наших исследований. Так, в августе-сентябре 1993 г. наблюдалось существенное повышение концентрации ГВ в воде Киевского и Каневского водохранилищ (химическое потребление кислорода в этот период по бихромату калия достигало 96,0 мг О/дм³), в результате чего степень закомплексованности меди оставалась довольно высокой, о чем уже упоминалось выше.

Химическая природа комплексных соединений металлов. Анализ содержания металлов в составе различных фракций РОВ показал, что основную роль в их связывании играют вещества кислотной фракции, то есть гумусовые кислоты, вследствие чего анионные комплексы металлов доминируют (рис. 11).

Это не противоречит результатам ранее проведенных исследований, которые свидетельствуют о преимущественном нахождении металлов в воде днепровских водохранилищ в виде комплексов с ГВ, в частности с фульво-



10. Степень связывания ионов металлов в комплексы с РОВ в воде днепровских водохранилищ в сентябре 1994 г.: 1—5 — соответственно Каневское, Кременчугское, Днепродзержинское, Запорожское и Каховское водохранилища.



11. Соотношение различных по химической природе комплексных соединений металлов в воде Запорожского водохранилища в различные сезоны года: весна (IV), лето (VI, VIII), осень (XI).

кислотами, которые доминируют в составе РОВ названных водохранилищ [5, 25—27]. Концентрация ГВ снижается вниз по каскаду водохранилищ. Считается, что в нижних водохранилищах Днепра содержание ГВ примерно в два раза ниже, чем в Киевском водохранилище [1]. С этим можно согласиться, если учесть, что в Каховском водохранилище доля ГВ в общем балансе РОВ составляет около 50%, тогда как в Киевском достигает 80% [27].

Наблюдается интересная картина. В верхних водохранилищах Днепра (Киевское и Каневское) максимальное содержание анионных комплексов металлов проявляется, как правило, в весенний период, когда вода в наибольшей степени обогащена ГВ. В Запорожском водохранилище относительное содержание анионных комплексов металлов постепенно увеличивалось от весны к осени (см. рис. 11). Вполне вероятно, что увеличение концентрации ГВ в воде Запорожского водохранилища происходит не весной, а летом из-за увеличения времени добегаания весенних вод половодья из верхних водохранилищ [1]. Эти воды обогащены ГВ, однако поступают в Запорожское водохранилище с задержкой. Повышение доли анионных комплексов металлов к осени связано, возможно, с некоторым увеличением концентрации ГВ за счет внутриводоемных процессов образования планктонного гумуса.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о загрязнении Запорожского водохранилища соединениями металлов, несмотря на некоторое снижение антропогенной нагрузки на водоем в последнее время. В этом убеждают также данные о содержании растворенного кислорода. Летом его концентрация в воде снижается примерно в 2,5—3 раза по сравнению с весенним периодом, а это уже говорит о неблагоприятной экологической ситуации в водохранилище. В 2007—2008 гг. ситуация с растворенным кислородом также была достаточно напряженной.

Наибольшие концентрации металлов характерны для летнего периода, что может рассматриваться как косвенное доказательство постоянного загрязнения водохранилища промышленными сточными водами. Формирование дефицита растворенного кислорода могло быть одной из причин повышения их содержания в воде вследствие поступления из донных отложений.

Данные о распределении металлов среди взвешенных и растворенных форм показали, что алюминий и свинец мигрируют преимущественно во взвешенном состоянии, а такие металлы, как медь, цинк и хром, — в виде растворенных соединений. Даже марганец находился главным образом в растворенном состоянии, что, в общем, несвойственно для этого металла.

Соотношение свободных (гидратированных) ионов металлов и их комплексных соединений с РОВ существенно различалось. Почти 75% растворенного марганца было обнаружено в виде свободных ионов, тогда как для меди, цинка и свинца характерным было преобладание их в составе комплексов с РОВ. Содержание лабильной фракции алюминия возрастает в летний период. Поэтому можно утверждать, что летом этот металл связывается в комплексы с РОВ менее прочно.

Исследования химической природы органических комплексных соединений металлов показали, что большая их часть обнаруживается в составе анионных комплексов, то есть они связываются преимущественно с веществами гумусовой природы. Это согласуется с данными ранее проведенных нами исследований. Относительное содержание анионных комплексов металлов повышается от весны к осени, что обусловлено особенностями формирования гумусовых веществ в нижних водохранилищах Днепровского каскада.

Преимущественное нахождение металлов в связанном состоянии за счет адсорбции и комплексообразования с участием РОВ следует расценивать как положительное явление для экосистемы Запорожского водохранилища, поскольку можно предполагать, что таким образом существенно снижается химическая и биологическая активность металлов, а значит и их токсичность для гидробионтов.

**

Наведено результати досліджень вмісту і форм знаходження ряду металів (Al, Mn, Cu, Zn, Pb и Cr) у воді Запорізького водосховища (верхня ділянка) у 2009 р. Показано тенденцію зменшення їхньої концентрації за багаторічний період, починаючи з 1985 по 2006 р., що зумовлено зниженням рівня антропогенного навантаження на водойму. Розглянуто особливості розподілу металів між завислою і розчинною формами, ступінь їхнього зв'язування в комплекси з природними органічними лігандами, а також роль окремих груп розчинених органічних речовин (РОР) у комплексоутворенні. Встановлено, що гумусові речовини, як найпоширеніша фракція РОР, відіграють першочергову роль у зв'язуванні металів. Розглянуто вплив концентрації кисню у воді на сезонну динаміку мангану, а також вмісту РОР на розподіл металів серед їхніх співіснуючих форм.

**

The results of investigation of the concentration and migration forms of some metals (Al, Mn, Cu, Zn, Pb and Cr) in water of the Zaporozhye reservoir (the upper part) in 2009 are given. The tendency of decrease of their concentration for the long-term period, since 1985 for 2006, that is caused by decrease in a level of anthropogenous loading on a reservoir is shown. Features of distribution of metals between the suspended and dissolved forms, a degree of their binding in complexes with natural organic ligands, as well as a role of separate groups of the dissolved organic substances (DOM) in complexation are considered. It is established, that humic substances as the most widespread fraction of DOM, play a principal role in binding of metals. Influence of dissolved oxygen concentration on seasonal dynamics of manganese and DOM content on distribution of metals among their coexisting forms is considered.

**

1. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ.— Киев: Наук. думка, 1989. — 216 с.
2. Жежеря В.А., Фегоненко Е.В., Линник П.Н. Современное состояние Днепровского (Запорожского) водохранилища по некоторым гидрохимическим показателям // Гидробиол. журн. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 102—119.
3. Запорожское водохранилище / А.И. Дворецкий, С.П. Рябов, Г.П. Емец и др. — Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2000. — 172 с.

4. *Кораблева А.И.* Оценка уровня загрязнения Запорожского водохранилища тяжелыми металлами и предложения по разработке природоохранных мероприятий // Препринт-91-6. — Днепропетровск, 1991. — 52 с.
5. *Линник П.Н.* Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 22—42.
6. *Линник П.Н.* Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Там же. — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 97—109.
7. *Линник П.Н.* Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах // Химия и технология воды. — 2003. — Т. 25, № 4. — С. 384—403.
8. *Линник П.Н.* Влияние различных факторов на десорбцию металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования // Гидробиол. журн. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 97—114.
9. *Линник П.Н.* Алюминий в природных водах: содержание, формы миграции, токсичность // Там же. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 80—102.
10. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П.* Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) // Там же. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 81—107.
11. *Линник П.Н., Жежеря В.А.* Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа // Там же. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 92—109.
12. *Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б., Малиновская Л.А.* Адсорбция тяжелых металлов донными отложениями в присутствии гумусовых веществ // Там же. — 2004. — Т. 41, № 3. — С. 104—119.
13. *Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Б.И.* О методических особенностях исследования сосуществующих форм хрома в природных водах // Там же. — 1989. — Т. 25, № 2. — С. 88—93.
14. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б.* Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Там же. — 1988. — Т. 24, № 1. — С. 68—71.
15. *Мисюра А.Н., Шматков Г.Г., Кораблева А.И., Тарасенко С.Н.* Экологические аспекты загрязнения Запорожского водохранилища тяжелыми металлами // Проблемы рационального использования и охраны водных ресурсов бассейна нижнего Днепра: Материалы регионал. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 2—3 окт. 1990 г. — Днепропетровск, 1990. — Ч. 1. — С. 23—24.
16. *Моисеенко Т.И., Кургявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
17. *Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наук. думка, 1981. — 140 с.
18. *Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. — К.: Ніка-Центр, 2008. — 656 с.

19. *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.
20. *Шарамок Т.С., Фегоненко О.В.* Динаміка вмісту кадмію, свинцю та ртуті у воді Запорізького водосховища // Біорізноманіття водних екосистем: проблеми і шляхи вирішення: Матер. Всеукр. наук.-практ. конф. з міжнарод. участю, Дніпропетровськ, 2—3 жов. 2008 р. — Дніпропетровськ, 2008. — С. 84—87.
21. *Шматков Г.Г., Кораблева А.И.* К оценке антропогенной нагрузки на экосистему Запорожского водохранилища // Проблемы рационального использования и охраны водных ресурсов бассейна нижнего Днепра: Материалы регионал. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 2—3 октября 1990 г. — Днепропетровск, 1990. — Ч. 1. — С. 13—14.
22. *Щербань Э.П.* Экспериментальная оценка токсичности дунайской воды для *Daphnia magna* Straus // Гидробиол. журн. — 1982. — Т. 18, № 2. — С. 82—87.
23. *Driscoll C.T., Schecher W.D.* The chemistry of aluminum in the environment // Environ. Geochem. Health. — 1990. — Vol. 12. — P. 28—48.
24. *Förstner U., Wittman G.T.V.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd edn. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verl., 1983. — 486 p.
25. *Linnik P.M., Zubenko I.B.* Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds // Lakes and Reservoirs: Research and Management. — 2000. — Vol. 5. — P. 11—21.
26. *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.
27. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice / Ed. by I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn. — NATO Sci. Ser. IV: Earth and Environ. Ser. — Dordrecht: Springer, 2005. — Vol. 52. — P. 135—154.