

УДК 556.114:556.5(28)

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

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

**Р.П. ЛИННИК**, к. х. н., ст. дослід., доц.,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12, Київ, 01033, Україна  
e-mail: linnik\_ros@univ.kiev.ua  
ORCID 0000-0002-6401-8184

## МІГРАЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ТА ПОТЕНЦІЙНА БІОДОСТУПНІСТЬ МЕТАЛІВ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ (ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ АСПЕКТИ)

---

*У статті узагальнено результати досліджень форм знаходження низки металів (Cd, Pb, Mn, Co, Cu, Zn, Fe, Cr, Al) у донних відкладах різнотипних поверхневих водних об'єктів, зокрема водосховищ Дніпровського каскаду та малих водойм урбанізованої території (на прикладі оз. Вербоного), які знаходяться в межах м. Києва. За допомогою методики п'ятискладного екстрагування отримано п'ять фракцій — йонообмінну, карбонатну, оксидну, органічну/сульфідну і залишкову, яка включає метали, що знаходяться у кристалічній ґратці мінералів. Показано, що розподіл металів між зазначеними фракціями істотно відрізняється, що зумовлено хімічними властивостями металів та типом донних відкладів. Найбільшою міграційною здатністю характеризується кадмій, оскільки більша його частина сконцентрована у перших трьох фракціях. Збільшення мінералізації води (підвищення в ній концентрації солей) та зниження рН у придонному горизонті — це ті найважливіші чинники, які сприяють вивільненню кадмію з донних відкладів. Відповідно, зазначений метал слід оцінювати як потенційно біодоступний для водних організмів. Найменша міграційна здатність характерна для алюмінію, купруму, хрому і плюмбуму, які виявлено переважно у складі органічної/сульфідної і залишкової фракцій. Для їхнього вивільнення з донних відкладів необхідні більш жорсткі умови, вірогідність прояву яких у природному водному середовищі доволі низька. Отже, ці метали відносяться до категорії мало доступних для гідробіонтів. Проміжне становище займа-*

---

Ц и т у в а н н я: Линник П.М., Жежеря В.А., Линник Р.П. Міграційна здатність та потенційна біодоступність металів у донних відкладах поверхневих водних об'єктів (хіміко-аналітичні аспекти). *Гідробіол. журн.* 2024. Т. 60. № 4. С. 100—120.

ють ферум і манган, а також ті метали, частка яких доволі висока у складі оксидів і гідроксидів Fe(III) і Mn(IV). До групи таких металів відноситься цинк і частково кадмій, кобальт і плюмбум. Міграція зазначених металів з донних відкладів істотно зростає за тривалого дефіциту кисню у придонному горизонті і формування анаеробних умов. Результати досліджень актуальні в умовах кліматичних змін, які відбуваються нині і відбуватимуться у майбутньому, оскільки зростає ризик вторинного забруднення водного середовища поверхневих водних об'єктів різноманітними хімічними речовинами, у тому числі металами, за рахунок донних відкладів. Дефіцит кисню у водоймах, осолонення прісних вод, збільшення концентрації органічних речовин, зниження рН і Eh-потенціалу у придонному горизонті озер і водосховищ — саме ті чинники, які сприяють посиленню вторинного забруднення водного середовища сполуками металів. Гострота цієї проблеми висуває необхідність проведення таких досліджень в умовах сьогодення.

**Ключові слова:** метали, донні відклади, форми знаходження металів, міграційна здатність, біодоступність.

Сполуки металів — невід'ємна компонента хімічного складу поверхневих вод, яка виявляє помітний вплив на розвиток і функціонування організмів як рослинного, так і тваринного походження. Внаслідок антропогенної діяльності концентрація металів у водоймах і річках істотно зросла, що становить загрозу не лише для гідробіонтів, але й для людини [12, 17, 21—23]. В сучасних умовах практично не існує поверхневих водних об'єктів, які б не зазнавали антропогенного забруднення різноманітними хімічними речовинами, у тому числі сполуками металів. Важливо зазначити й те, що метали не здатні до деградації, як це властиво органічним речовинам, але зазнають трансформації за дії чинників середовища і процесів, що відбуваються в ньому, та накопичуються у різних компонентах водних екосистем, зокрема в біотичній складовій і донних відкладах [23, 25, 57].

Поведінка металів у об'єктах навколишнього середовища, у тому числі поверхневих водних об'єктах, критично залежна від форм знаходження, які, у свою чергу, впливають на їхній розподіл між абіотичними компонентами водних екосистем (вода, завислі речовини, донні відклади) та на мобільність, біодоступність і токсичність для водних організмів [3, 16, 40]. Інформації стосовно загального вмісту металів у воді та донних відкладах поверхневих водних об'єктів недостатньо для розуміння того, наскільки вони можуть бути небезпечними для функціонування гідробіонтів [3, 55]. Загальновідомо, що біодоступність і токсичність металів пов'язані, передусім, з такою важливою характеристикою, як лабільність [31]. Результати багаточисельних досліджень свідчать про те, що асиміляція металів гідробіонтами пов'язана значною мірою з активністю вільних (гідратованих) йонів металу або з його лабільною фракцією, але не із загальною концентрацією у водному середовищі [3, 31, 35]. Лабільна фракція металів включає в себе вільні (гідратовані) йони, комплекси з неорганічними лігандами і, можливо, деяку частину слабо зв'язаних металів у складі органічних комплексів, що дисоціюють при порушенні рівноважного стану [31, 34]. Вважається, що стабільні комплекси металів з органічними лігандами належать до нелабільної фракції. У своїй біль-

шості вони, зазвичай, недоступні для живих організмів, зокрема це стосується високомолекулярних комплексів з природними органічними речовинами (гумусові речовини, полісахариди, сполуки білкового походження тощо).

Донні відклади (ДВ) поверхневих водних об'єктів — важлива їхня компонента, що істотним чином впливає на екологічний стан водних систем у цілому та на якість водного середовища, в якому мешкають гідробіонти, зокрема [12, 37]. Вони сприяють самоочищенню водного середовища від різноманітних забруднювальних речовин, у тому числі й сполук металів, які накопичують у своєму складі. Це відбувається внаслідок седиментації завислих частинок і адсорбції хімічних сполук на поверхні зависі і ДВ. При цьому значна роль в адсорбції речовин належить оксидам і гідроксидам феруму і мангану, які входять до складу завислих частинок [37, 38]. Однак говорити про самоочищення водної екосистеми в цілому не доводиться, оскільки одна з її ланок (компонент) залишається забрудненою. Це стосується ДВ водойм, які, зазвичай, характеризуються набагато більшими концентраціями металів порівняно з їхнім вмістом у водній фазі. Недарма багато дослідників вважають, що саме ДВ слід розглядати як індикатор забруднення поверхневих водних об'єктів сполуками металів [14, 39, 44]. Зв'язування металів у ДВ відбувається, передусім, за рахунок осадження, йонного обміну або адсорбції [9, 24]. Осадження, у свою чергу, пов'язане з гідроксидами, карбонатами, силікатами, фосфатами і сульфідами (в безкисневих умовах). Йонний обмін зумовлений, зокрема, за участі глинистих речовин, які входять до складу ДВ. Значне місце посідає адсорбція металів на поверхні тонкодисперсних частинок оксидів і гідроксидів, які також містяться в завислих речовинах та ДВ.

Забруднені ДВ впливають як на якість води, яка контактує з ними, так і на біоасиміляцію та біонакопичення металів у водних організмах, зумовлюючи довгострокові наслідки для здоров'я людини та екосистеми [53]. Найвні дані стосовно того, що організми, які безпосередньо контактують з ДВ, наприклад укорінені макрофіти, зазнають більшого впливу металів, накопичених у ДВ, ніж металів, розчинених у воді [49].

ДВ варто розглядати як серйозне джерело вторинного забруднення води, що контактує з ними, через міграцію речовин, у тому числі й металів, з їхнього складу за сприятливих умов (прояву чинників і процесів, які впливають на їхню міграційну здатність) [18, 32, 33, 38, 54, 56].

У низці робіт [20, 23, 41] стверджується, що мобільність металів у ДВ, зазвичай, неоднакова. Якщо брати до уваги незабруднені ДВ, то більша частина металів у них сконцентрована у мінеральній (кристалічній) структурі, яка характеризується малою розчинністю, і тому вони недоступні. Якщо ж це стосується забруднених ДВ, то значна частина металів знаходиться у тих фракціях, які здатні до десорбції металів за формування певних фізико-хімічних умов у придонному горизонті води, тобто на межі дотику з ДВ [12, 45]. Мобільність таких металів незрівнянно більша, і саме тому вони представляють певну загрозу функціонуванню живих організмів у водному середовищі, оскільки стають біодоступними для

них, а також для людського організму при використанні води для питних потреб [22, 50]. Значною мірою це стосується йонообмінної, карбонатної та оксидної фракцій металів у ДВ [19, 21, 45, 50].

Результати дослідження загального вмісту металів у ДВ поверхневих водних об'єктів, зазвичай, малоінформативні, оскільки не дають можливості оцінити їхню мобільність та біодоступність, а зрештою, і їхню небезпечність для водних організмів [46, 47]. Тому важливого значення набуває інформація стосовно хімічних форм металів у ДВ водойм і річок, які доволі різноманітні і включають низку фракцій, зокрема [43]:

- водорозчинну (вільні (гідратовані) йони, неорганічні або органічні комплекси металів);
- йонообмінну і карбонатну;
- оксидну (у складі оксидів і гідроксидів феруму і мангану, які діляться на аморфні та кристалічні);
- органічну, включаючи метали, зв'язані з високомолекулярними гумусовими речовинами (іноді цю фракцію ділять на дві підфракції);
- метали у складі неорганічних сполук, у т. ч. нерозчинних сульфідів;
- залишкову (метали в структурі кристалічних ґраток первинних мінералів).

Виявлення частки металів у кожній з цих фракцій може бути важливим підґрунтям для оцінки їхньої мобільності у ДВ та здатності до обміну в системі «ДВ — вода», а зрештою і біодоступності [6, 21, 33, 37, 39].

За таких умов все більшої актуальності набуває дослідження форм знаходження металів у ДВ з метою встановлення їхньої мобільності та здатності переходити зі складу ДВ у воду, яка контактує з ними [6, 10—12, 37—39, 42, 45—47]. Ця проблема стає особливо актуальною в сучасних умовах, коли відбувається потепління клімату, а у поверхневих водоймах частішають прояви таких негативних явищ, як дефіцит розчиненого кисню, зростання мінералізації води, збільшення вмісту органічних речовин під час інтенсивного розвитку фітопланктону тощо. Саме ці явища призводять до посилення вторинного забруднення водного середовища різноманітними хімічними речовинами, у тому числі сполуками металів, внаслідок їхнього надходження з ДВ. Це неминуче впливає на хімічний склад води, причому не в кращий бік.

Метою нашої роботи стало дослідження форм знаходження металів у ДВ різнотипних водних об'єктів і на підставі узагальнення отриманих результатів — оцінка їхньої міграційної рухливості та потенційної біодоступності для водної біоти.

### Матеріал і методика досліджень

Вперше дослідження форм знаходження металів у ДВ поверхневих водних об'єктів були розпочаті у відділі гідрохімії (тепер відділ прісноводної гідрохімії) Інституту гідробіології НАН України в кінці 80-х — на початку 90-х років минулого століття. Спочатку дослідження проводились на водосховищах Дніпровського каскаду, а потім і на інших водо-

ймах, включаючи малі водойми урбанізованої території, що знаходяться в межах м. Києва.

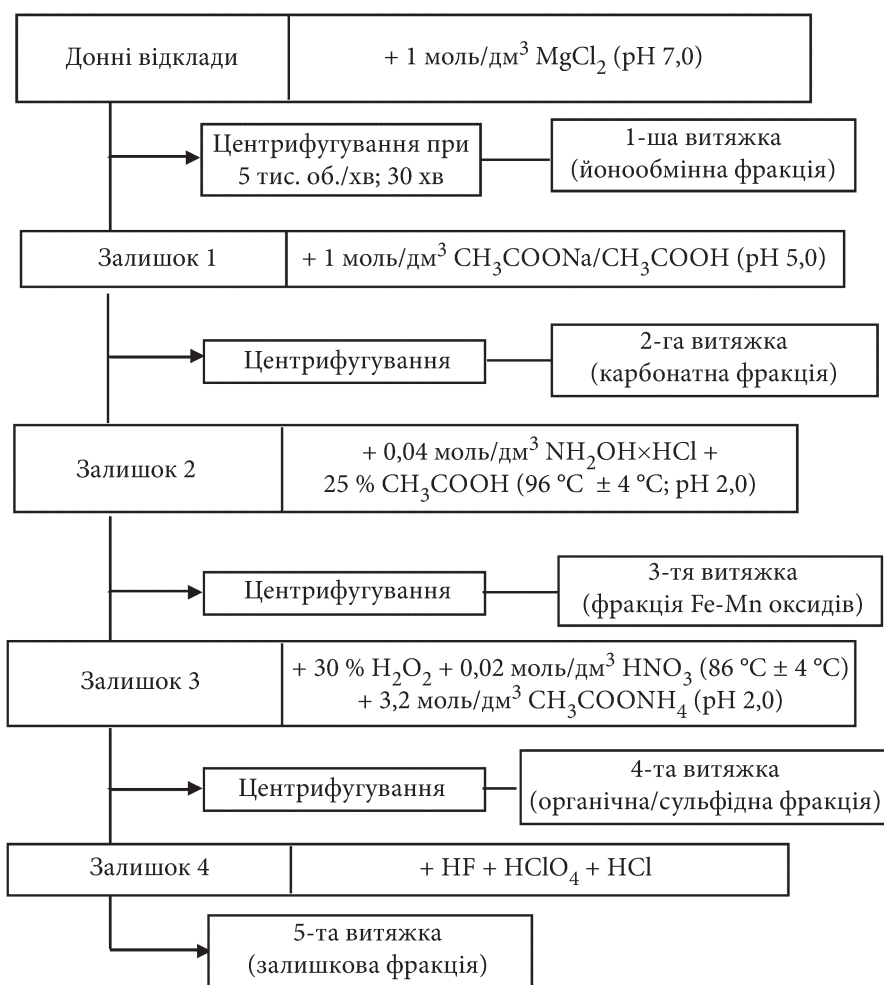
Проби ДВ відбирали з поверхневого шару (1—10 см) за допомогою двостулкового дночерпака, переносили у поліетиленові ємності місткістю 0,5 дм<sup>3</sup> і щільно закривали. Потім їх зберігали в холодильнику або ж якомога швидше транспортували в лабораторію. Зразки ДВ висушували спочатку на повітрі, а потім при температурі 105 °С до постійної маси. Для досліджень використовували, зазвичай, 1 г висушених ДВ.

У наших дослідженнях використано методику чотиристадійного (іноді вважають п'ятистадійного) екстрагування металів із зразків ДВ, суть якої викладено в роботі [51]. В її основу покладено схему послідовного екстрагування металів із застосуванням низки хімічних реагентів, які здатні їх вилучати з різних геохімічних фракцій (схема, рис. 1).

Послідовність виконання окремих стадій екстрагування металів з ДВ полягає в наступному. На першій стадії в поліпропіленову конічну пробірку з гвинтовою кришкою вносили ДВ масою 1 г і додавали 8 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> розчину MgCl<sub>2</sub> з рН 7. Вміст пробірки із закритою кришкою безперервно збовтували протягом 10 хв і залишали на 1 год. Перед вилученням витяжки пробірку з донними відкладами центрифугували при 5000 об/хв протягом 10 хв. Далі відбирали розчин над твердою фазою ДВ (йонобмінна фракція) для подальшого аналізу на вміст металів. На другій стадії до залишку 1 ДВ додавали 8 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину з величиною рН 5,0. Вміст пробірки безперервно збовтували протягом 5 год, а потім центрифугували і вилучали розчин над осадом (карбонатна фракція), як описано вище.

Для отримання оксидної фракції металів до залишку 2 у пробірці з ДВ додавали 10 см<sup>3</sup> 0,04 моль/дм<sup>3</sup> розчину NH<sub>2</sub>OH·HCl в 25 %-вому розчині CH<sub>3</sub>COOH (рН 2,0). Далі пробірку витримували на водяній бані (96±4 °С) і періодично збовтували кожні 30 хв протягом 6 год. Кришку пробірки закривали щільно лише під час збовтування. Після центрифугування ріднину над осадом зливали і аналізували на вміст металів. Для отримання органічної фракції металів до залишку 3 ДВ у пробірці додавали 5 см<sup>3</sup> 30 %-вого розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 см<sup>3</sup> 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчину HNO<sub>3</sub> (рН 2,0) і витримували на водяній бані (86±4 °С) з неповністю закритою кришкою протягом 2 год. Потім до цієї суміші додавали 3 см<sup>3</sup> 30 %-вого розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і продовжували екстрагувати на водяній бані протягом 3 год. Після охолодження до пробірки додавали 5 см<sup>3</sup> 3,2 моль/дм<sup>3</sup> розчину CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> в 20 %-вому розчині HNO<sub>3</sub> і безперервно збовтували протягом 30 хв. Після центрифугування ріднину над осадом зливали і аналізували. Залишок 4 ДВ після попередніх екстракцій переводили у розчинений стан, обробляючи його у суміші концентрованих кислот HF і HClO<sub>4</sub>, як показано на схемі (див. рис. 1).

Після випарювання залишок розчиняли в 12 моль/дм<sup>3</sup> розчині HCl. Раніше ми також користувались цією методикою. Але згодом було розроблено методику гідротермальної обробки завислих частинок і ДВ, яку запатентовано [7]. Суть зазначеної методики полягає у руйнуванні за-



**Рис. 1.** Схема послідовної п'ятистадійної екстракції металів з ДВ поверхневих водних об'єктів [51]

лишку 4 та переведенні його в розчинений стан шляхом обробки 3,2 моль/дм<sup>3</sup> розчином натрію гідроксиду (NaOH) з використанням сталюого гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем за температури 230 °С протягом 4—5 год. Методику детально описано також в роботі [58]. Тому у подальших наших дослідженнях саме вона використовувався для переведення залишкової фракції ДВ у розчинений стан.

Всі отримані фракції, крім залишкової, перед їхнім аналізом на вміст металів зазнавали фотохімічної деструкції. Їх переносили в кварцові стакани і додавали по 1—2 краплі концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 2—3 краплі 30 %-вого розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та опромінювали ртутно-кварцовою лампою ДРТ-1000 протягом 2 год.

Концентрацію металів у кожній з фракцій зручно визначати методом атомно-абсорбційної спектроскопії. У наших дослідженнях концентра-

цію алюмінію і феруму визначали фотометричним методом з використанням відповідно хромазурулу S і о-фенантроліну [5, 8], купруму, мангану і хрому — хемілюмінесцентним методом [4, 26, 29].

### Результати досліджень та їх обговорення

Відповідно до вище описаної методики досліджень ДВ отримують п'ять фракцій, які можуть містити у своєму складі метали, зокрема йонообмінну, карбонатну, оксидну, органічну/сульфідну та залишкову [6, 51]. Йонообмінна фракція включає ту частину металів, яка здатна до десорбції при зростанні мінералізації води, що контактує з ДВ. До карбонатної фракції відноситься та частина металів, яка вивільняється з ДВ при зниженні рН водного середовища, але не нижче 5,0. Відповідно, оксидна фракція містить у своєму складі ту частину металів, яка здатна адсорбуватись на поверхні оксидів і гідроксидів Fe(III) і Mn(IV). Вивільнення таких металів відбувається в анаеробних умовах за тривалого дефіциту розчиненого кисню і зниження окисно-відновного потенціалу (Eh-потенціалу). Певна частина металів може знаходитись у складі органічної/сульфідної фракції (іноді окремо виділяють фракцію гумусових речовин). Вивільнення металів із органічної/сульфідної фракції можливе лише в умовах окиснювальної деструкції органічних речовин, яка відбувається не лише чисто хімічним шляхом, але й біологічним за участі мікроорганізмів. Нарешті, залишкова фракція включає в себе метали, які знаходяться в кристалічній ґратці мінеральних частинок. Для їхнього вивільнення необхідні більш жорсткі умови, зокрема «спалювання» залишку ДВ у суміші концентрованих кислот HF і HClO<sub>4</sub>. Переважне знаходження металів у складі тієї чи іншої фракції ДВ залежить значною мірою також від їхніх хімічних властивостей.

Такий підхід до вивчення форм знаходження металів у ДВ з використанням різних реагентів для їхнього вилучення лише певним чином імітує ті природні умови, за яких метали можуть ставати мобільними та біодоступними. Цілком очевидно, що точно відтворити природні умови і процеси, які відбуваються у водному середовищі, дуже важко. Особливо якщо врахувати ту обставину, що окремі стадії вилучення відбуваються у доволі жорстких умовах, не характерних для природного водного середовища. Передусім це стосується доволі сильного нагрівання зразків ДВ, що не спостерігається в природних умовах. З цих причин отримувані результати не абсолютно адекватні істинному розподілу металів у природних умовах [6], однак іншого підходу за більше ніж 40 років з моменту опублікування методики не було запропоновано. Тому як зазначена методика, так і низка інших з невеликими модифікаціями [10, 11, 37, 45, 47] виявились найбільш придатними для дослідження форм знаходження металів у ДВ поверхневих водних об'єктів. По суті методика дослідження, про яку йде мова, була прийнята за базову з деякою модифікацією у країнах Європейського Союзу [48, 52]. З урахуванням викладеного вище можна стверджувати, що доступність металів у зазначених фракціях істотно відрізняється. У перших двох вона може бути найбільшою. Метали у складі тре-

тьої (оксидної) фракції характеризуються меншою доступністю, а в органічній і залишковій фракціях вони практично недоступні. З огляду на це стає можливим оцінити мобільність металів у ДВ та їхню здатність до обміну в системі «ДВ — вода». Вважається, що метали у перших трьох фракціях більшою мірою здатні до обміну між ДВ і водою, яка контактує з ними, за зміни фізико-хімічних умов. Отже, вони стають біодоступними. Знаходження металів у складі органічної і залишкової фракцій зумовлює їхню низьку доступність, а отже і нездатність до обміну між ДВ і водою.

*Основні чинники і процеси, які впливають на міграційну рухливість металів у системі «донні відклади — вода».* Вони згруповані нами і у вигляді відповідної схеми наведені нижче (рис. 2). Поділяються на фізичні, хімічні і біологічні, а їхній вплив відбувається, зазвичай, у взаємозв'язку.

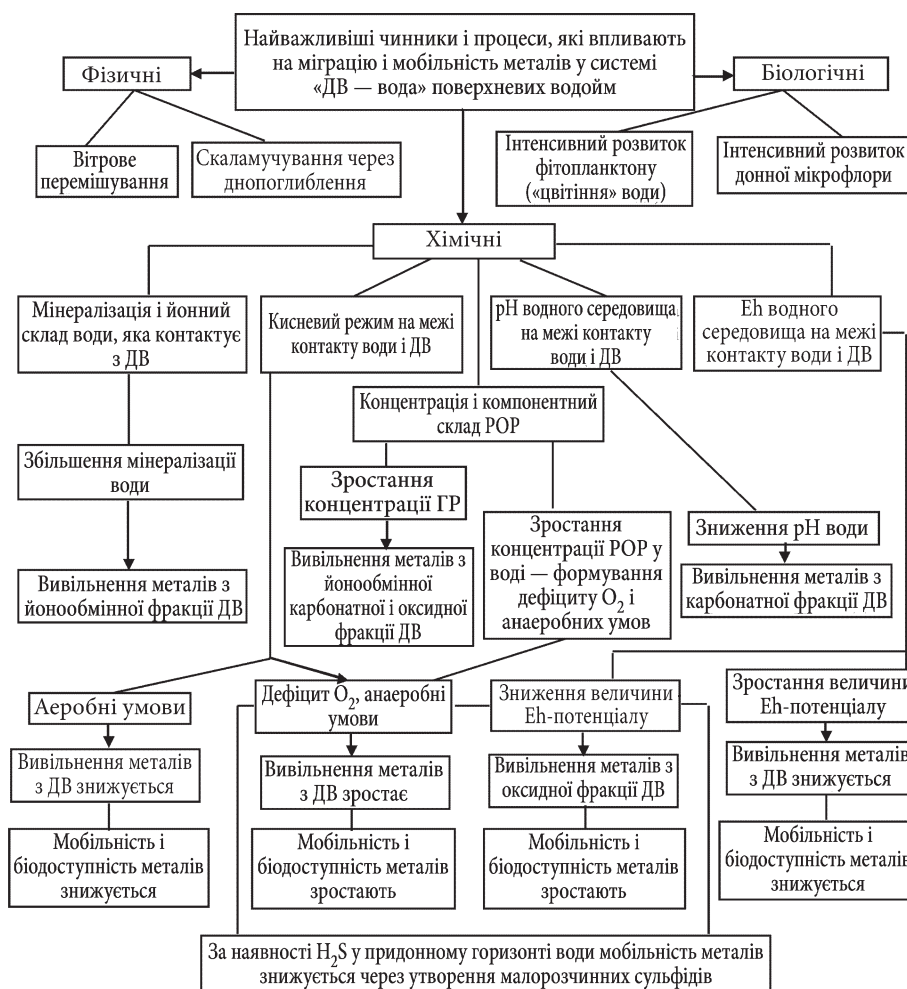
Серед фізичних чинників важливе значення має гідрологічний режим поверхневих водних об'єктів. На мілководних ділянках водою дуже часто відбувається вітрове перемішування ДВ, внаслідок якого певна частина металів надходить з ДВ у водне середовище у вигляді частинок різного розміру. Однак вони здатні до седиментації, тому надходження металів у такий спосіб слід розглядати як тимчасове явище. Днопоглиблювальні роботи також можуть спричинити надходження металів з ДВ внаслідок скаламучування останніх, проте тривалість їхнього знаходження у воді залежить від розміру завислих частинок.

Зазвичай тонкодисперсні частинки знаходяться у воді триваліший час, ніж грубодисперсні. Проте варто зазначити, що біодоступність металів у цих випадках незначна, оскільки вони залишаються зв'язаними із завислими частинками. Водночас, не слід нехтувати негативним впливом тонкодисперсної зависі на риб, який може проявлятися у її налипанні на зябрах останніх.

Вплив біологічних чинників на міграцію металів у системі «ДВ — вода», зазвичай, неоднозначний, оскільки він може проявлятися у прямій і опосередкованій дії. За умови інтенсивного розвитку фітопланктону та накопичення біомаси водоростей з подальшим їхнім розкладом відбувається зростання концентрації органічних речовин. Це, у свою чергу, призводить до збільшення витрат розчиненого кисню на їхнє окиснення, що часто супроводжується його дефіцитом. В результаті формуються анаеробні умови, відбувається зниження величини Eh-потенціалу, тобто домінують процеси відновлення. За таких обставин міграційна здатність металів, що знаходяться в оксидній фракції, може істотно зростати. Хоча слід враховувати й те, що у відновлювальних умовах накопичуються сульфідні йони, з якими метали утворюють малорозчинні сполуки. У цьому випадку мобільність металів у ДВ стає мінімальною [15]. Водночас, інтенсивний розвиток донної мікрофлори сприяє вивільненню металів з ДВ, зокрема це стосується бактерій, які здатні відновлювати Fe(III) до Fe(II) і Mn(IV) до Mn(II).

Вплив найважливіших хімічних чинників і процесів за їхньої участі ми вже розглянули вище, тому повторюватись немає потреби. Зауважимо лише, що для глибоководних ділянок озер і водосховищ у періоди зи-





**Рис. 2.** Потенційний вплив найважливіших чинників і процесів на міграційну здатність (мобільність) і біодоступність металів у ДВ поверхневих водойм: ДВ — донні відклади; ГР — гумусові речовини; ОРР — розчинені органічні речовини; Eh — окисно-відновний потенціал [12, 13, 15, 19, 23, 38, 45]

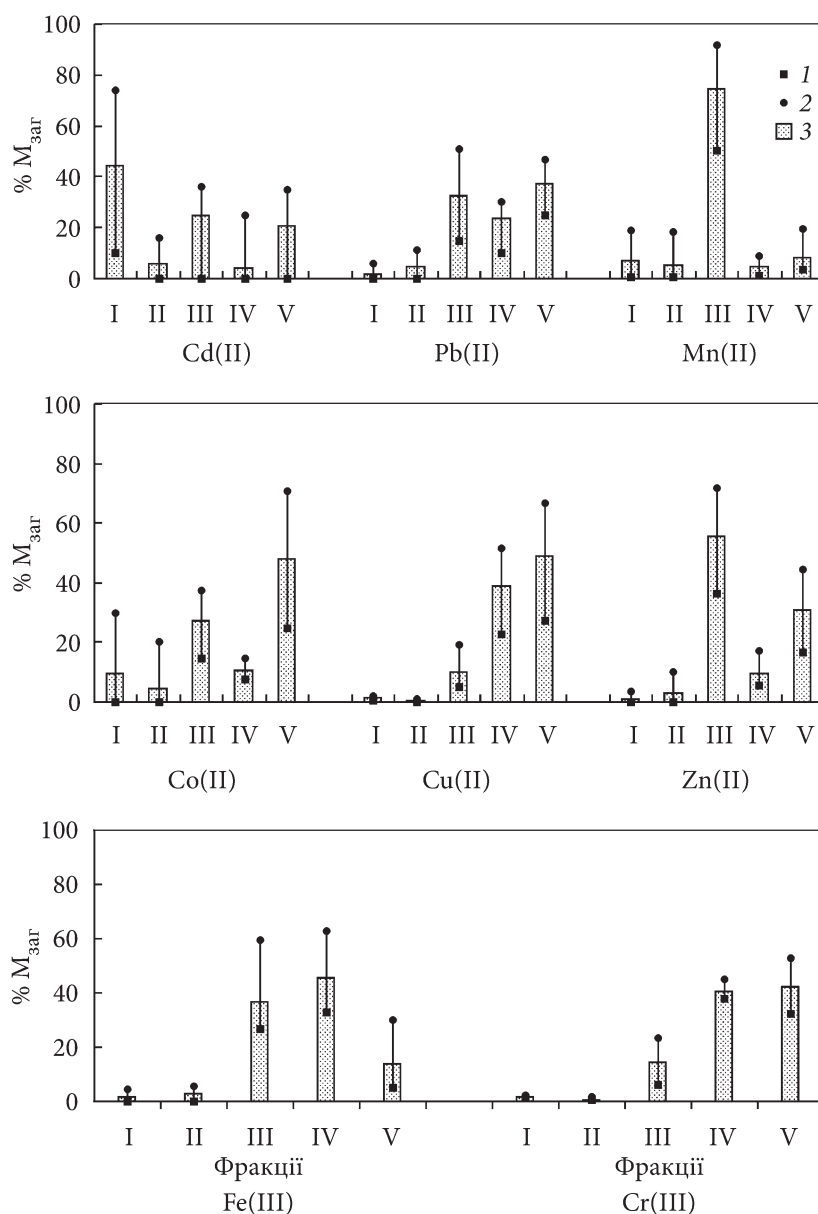
мової і літньої стратифікації характерна істотна різниця у величинах рН води поверхневого і придонного горизонтів. Особливо це проявляється влітку за інтенсивного розвитку водоростей, коли у поверхневому шарі величина рН води стає більшою ніж 9,0, а в придонному знижується до 7,0—6,5. Саме за такого зниження рН придонної води міграційна здатність металів у ДВ збільшується (звичайно за умови, що значні їхні кількості знаходяться у карбонатній фракції). Аналогічна ситуація складається, коли зростає мінералізація води (вміст солей у ній) в сучасних умовах так званого осолонення прісних вод. В умовах прояву температурної і кисневої стратифікації на глибоководних ділянках водойм практично завжди має місце дефіцит кисню і формування внаслідок цього анаероб-

них зон. Відбувається відновлення Fe(III) до Fe(II) і Mn(IV) до Mn(II) у їхніх оксидах з подальшим розчиненням останніх та вивільненням адсорбованих ними металів і їхнім переходом в розчинений стан. Не менш важливе значення має зростання концентрації розчинених органічних речовин, зокрема гумусових речовин, які здатні утворювати комплексні сполуки з йонами металів. Тому це також сприяє стабілізації металів у поровому розчині в розчинній формі та збільшенню їхньої мобільності у ДВ [15].

Безперечно, нами розглянуто лише найбільш вагомі чинники і процеси, які впливають на міграцію металів у системі «ДВ — вода». У природних умовах їх значно більше і проявляються вони у сукупній дії, коли вкрай важко оцінити внесок кожного з них.

*Особливості розподілу металів між різними фракціями ДВ водосховищ Дніпровського каскаду.* Нижче (рис. 3) наведено результати досліджень розподілу металів (Cd, Pb, Mn, Co, Cu, Zn, Fe і Cr) між різними фракціями ДВ, які були раніше оприлюднені у низці публікацій [1, 2, 6, 32] та узагальнені нами з метою оцінки їхньої мобільності і потенційної біодоступності.

Можна пересвідчитись, що більша частина кадмію знаходиться у складі йонообмінної та оксидної фракцій (у середньому 44,2 і 24,8 % Cd<sub>зар</sub>). Тому його мобільність, а отже і біодоступність, може зростати за підвищення мінералізації води та формування анаеробних умов у водосховищах. Зважаючи на те, що це один із небезпечних токсикантів для живих організмів, вивільнення кадмію з ДВ потенційно підвищуватиме токсичність водного середовища за умови істотного його накопичення у ДВ. Більше 60 % плумбуму концентрується у складі органічної і залишкової фракцій (відповідно 23,7 і 37,2 % Pb<sub>зар</sub>) тому міграційна здатність цього металу невисока. Лише певна його частина може надходити з ДВ в анаеробних умовах, оскільки з оксидами мангану і феруму зв'язано в середньому близько третини від усієї його маси в ДВ. Більшу частину мангану (у середньому майже 75 % Mn<sub>зар</sub>) виявлено в оксидній фракції. Сприятливими умовами для його вивільнення з ДВ слід розглядати анаеробні. Вони формуються як взимку за тривалого льодоставу і обмеження атмосферної аерації, так і влітку за умов температурної і кисневої стратифікації. В результаті концентрація розчинного мангану у воді може істотно збільшуватись (у 25 і навіть у 50 разів) [27], а це означає, що зазначений метал стає біодоступним для асиміляції гідробіонтами. Майже 60 % кобальту знаходиться у складі залишкової і органічної фракцій, тому мобільність його, зазвичай, невисока. Для купруму характерне переважне знаходження у складі органічної (у середньому 38,8 % Cu<sub>зар</sub>) і залишкової (48,9 % Cu<sub>зар</sub>) фракцій, що в сумі складає майже 88 % Cu<sub>зар</sub>. Тому мобільність цього металу і потенційна біодоступність залишаються низькими. Майже 60 % цинку знаходиться у складі оксидної фракції, тому в анаеробних умовах мобільність і потенційна біодоступність цього металу стає доволі високою. Ферум концентрується головним чином в оксидній (у середньому 36,5 % Fe<sub>зар</sub>) і органічній (45,4 % Fe<sub>зар</sub>) фракціях, тому його



**Рис. 3.** Розподіл металів між різними фракціями ДВ пригреблевих ділянок водосховищ Дніпровського каскаду, % загального вмісту ( $M_{\text{заг}}$ ). Тут і на рис. 4: 1, 2 — граничні; 3 — усереднені величини; I — обмінна; II — карбонатна; III — оксидна; IV — органічна/сульфідна; V — залишкова фракції. Вміст металів у складі ДВ, мкг/г сухої маси: Cd(II) — 0,8—3,6; Pb(II) — 27,8—106; Mn(II) — 360—2750; Co(II) — 8,1—32,3; Cu(II) — 26,4—70,8; Zn(II) — 59,7—251; Fe(III) — 1100—32400; Cr — 15,6—147,5. За результатами досліджень, наведеними в [1, 2, 6, 32]

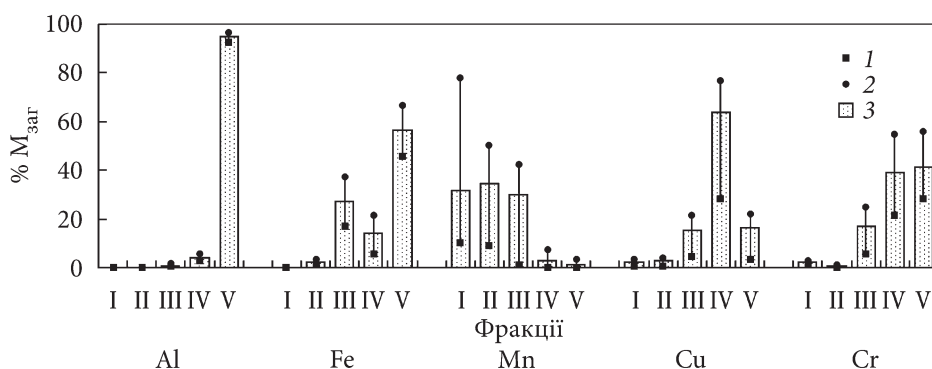
мобільність залежить, передусім, від формування анаеробних умов у водоймі. Низькою мобільністю характеризується хром, оскільки основна його частина зосереджена у складі органічної і залишкової фракцій (від-

повідно 40,8 і 42,5 %  $Cr_{зар}$ , що в сумі складає більше 83 %  $Cr_{зар}$ ). Виходячи з цього можна стверджувати про доволі низьку міграційну рухливість цього металу. Звичайно, наведені результати досліджень стосувались переважно глинистих мулів, які сконцентровані в основному у пригреблевих ділянках водосховищ Дніпровського каскаду. Цілком очевидно, що зі зміною типу ДВ розподіл металів між різними фракціями може відрізнитись порівняно з наведеним вище. Дослідження з ДВ, відібраними на різних ділянках Київського водосховища, певною мірою це підтверджують. Результати проведених нами досліджень узагальнено і наведено на рисунку 4.

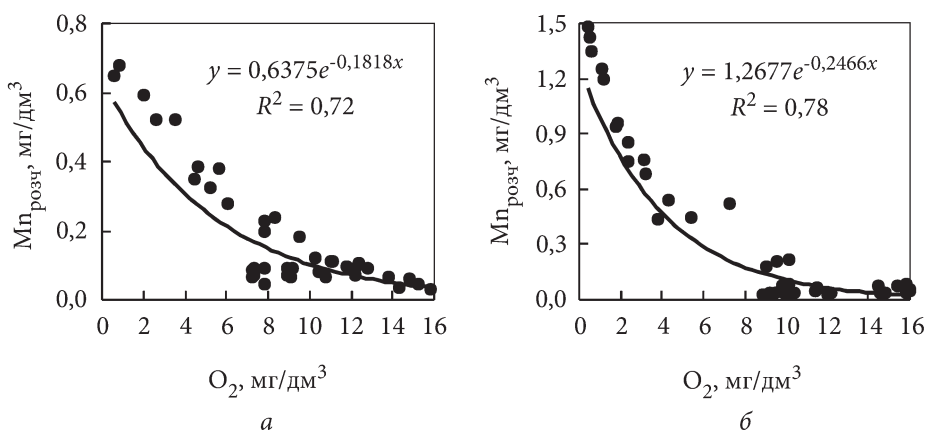
Додатково досліджувались форми знаходження алюмінію. З'ясувалось, що основна маса цього металу (95 %  $Al_{зар}$ ) знаходиться у залишковій фракції у складі алюмосилікатних мінералів, тому його вивільнення зі складу ДВ практично не відбувається. Водночас, у річках басейну Прип'яті, які характеризуються високими показниками вмісту гумусових речовин, концентрація розчиненого алюмінію, зазвичай, висока [30]. Пояснюється це тим, що  $Al(III)$  активно зв'язується в комплекси з гумусовими речовинами і, крім того, води болотних масивів характеризуються доволі низькими показниками рН, що стає причиною міграції  $Al(III)$  з донних відкладів. Але ж це незначна частка алюмінію порівняно з його вмістом у донних відкладах. Проте підвищений вміст алюмінію у водному середовищі може бути небезпечним з огляду на високу токсичність цього металу для гідробіонтів, зокрема для риби. В країнах північного регіону ця проблема стоїть доволі гостро [36]. Передусім це стосується алюмінію, не зв'язаного в комплекси з органічними лігандами, зокрема з гумусовими речовинами [28].

Більша частина феруму виявилась сконцентрованою у складі залишкової і органічної фракцій, що складає сумарно майже 71 %  $Fe_{зар}$ , тому його міграційна здатність відносно невисока. Це ж стосується і купруму, 80 % якого виявлено у складі органічної і залишкової фракцій, причому домінує органічна фракція, що зумовлено високим вмістом органічних речовин у складі ДВ Київського водосховища, і передусім гумусових речовин, порівняно з іншими водосховищами Дніпровського каскаду. Однак в анаеробних умовах ферум мігрує з ДВ завдяки тому, що майже 30 % його міститься в оксидній фракції. В результаті його концентрація у воді, що контактує з ДВ, помітно зростає. Вона може бути навіть більшою, ніж концентрація  $Mn(II)$ , оскільки вміст феруму у ДВ незрівнянно більший.

Манган виявлено головним чином у складі перших трьох фракцій (в сумі це становить 96,2 %  $Mn_{зар}$ ), що свідчить про потенційно високу його міграційну здатність при зміні мінералізації і рН води, яка контактує з ДВ, та тривалому дефіциті  $O_2$  у придонному горизонті. Значною мірою це узгоджується з багаточисельними результатами досліджень інших авторів [13]. За умови тривалого льодоставу на Київському водосховищі взимку і формування анаеробних умов у придонному горизонті концентрація  $Mn(II)$  у воді може зростати до 0,8 мг/дм<sup>3</sup> за рахунок надходження з ДВ [27]. Однак це може відбуватись і влітку на ділянках з інтенсивним



**Рис. 4.** Розподіл металів між різними фракціями ДВ середньої та нижньої ділянок Київського водосховища, 2010 р. Концентрації металів у складі ДВ ( $M_{\text{заг}}$ ), мкг/г сухої маси: Al — 5790—24 600; Fe — 3300—27 200; Mn — 22,5—862; Cu — 21,8—38,4; Cr — 22,8—49,4



**Рис. 5.** Взаємозв'язок між концентрацією розчинних мангану ( $Mn_{\text{розч}}$ ) і феруму ( $Fe_{\text{розч}}$ ) та вмістом  $O_2$  у воді нижньої ділянки Київського водосховища (а) і гирла р. Десни (б)

розвитком фітопланктону, коли вода у поверхневому горизонті перенасичена киснем, а у придонному шарі виникає дефіцит  $O_2$  та характерні порівняно низькі величини рН і Eh-потенціалу. Варто зазначити, що між показниками вмісту розчинних мангану ( $Mn_{\text{розч}}$ ) і феруму ( $Fe_{\text{розч}}$ ) та  $O_2$  у воді існує взаємозв'язок, але він, зазвичай, нелінійного характеру (рис. 5, б). Лінія тренду відповідає або експоненціальній (рис. 5, а, б), або поліноміальній (рис. 6, а, б) кривій. Величина апроксимації лінії тренду становить 0,72, 0,78 і 0,51. Згідно шкали Чеддока, ці величини вказують на наявність між досліджуваними показниками високої сили зв'язку. Помітна сила зв'язку була характерною для феруму, а для хрому і алюмінію її практично не існує. Дефіцит кисню практично не впливає на міграційну здатність останніх двох металів, про що йшла мова вище.

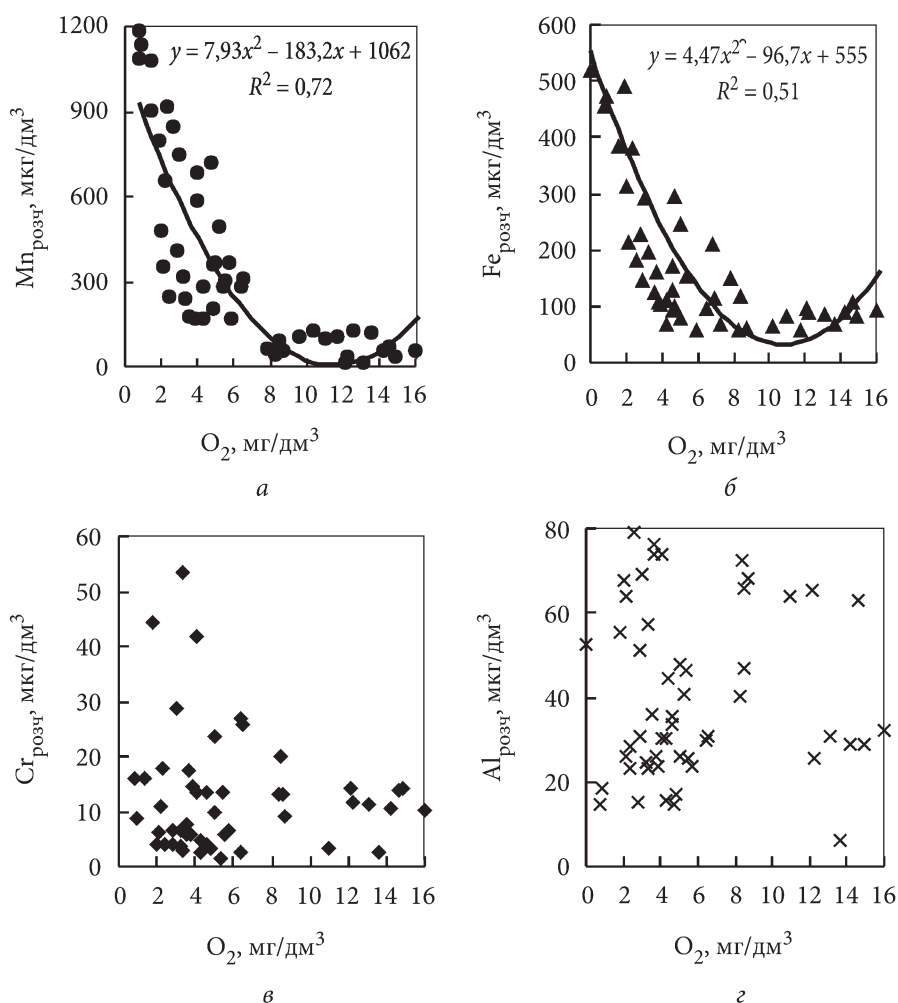
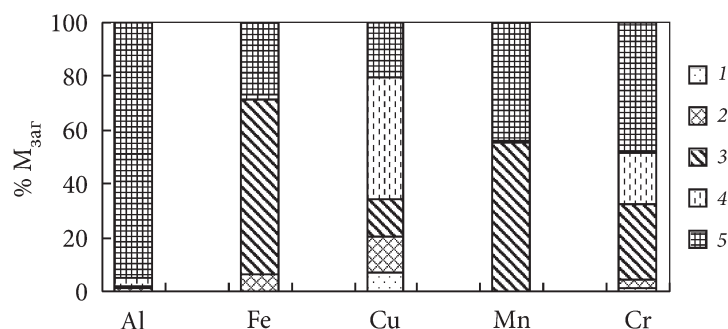


Рис. 6. Взаємозв'язок між концентрацією  $Mn_{розч}$  (а),  $Fe_{розч}$  (б),  $Cr_{розч}$  (в) і  $Al_{розч}$  (г) та вмістом  $O_2$  у воді озер системи Опечень, м. Київ

Більше 80 % хрому було зосереджено в органічній і залишковій фракціях, тому вірогідність його надходження з ДВ слід оцінювати як низьку. Лише в анаеробних умовах можливе незначне вивільнення хрому з оксидної фракції (його частка в ній становить у середньому майже 20 %  $Cr_{заг}$ ).

За дефіциту розчиненого кисню у придонному шарі води  $Mn_{розч}$  і  $Fe_{розч}$  спочатку накопичуються у поровій воді ДВ, а потім дифундують у придонну воду. Їхнє подальше поширення у верхні шари води відбувається за умови формування в них дефіциту  $O_2$ .

Особливості міграції металів з ДВ малих водойм урбанізованої території. Малі водойми урбанізованої території, зокрема й м. Києва, постійно зазнають антропогенного впливу, що проявляється у забрудненні



**Рис. 7.** Розподіл металів між різними фракціями ДВ оз. Вербного (м. Київ), літо 2017 р.: 1 — обмінна фракція; 2 — карбонатна; 3 — оксидна; 4 — органічна/сульфідна; 5 — залишкова фракція. Концентрації металів у складі ДВ, мкг/г сухої маси: Al — 4950, Fe — 10500, Cu — 39,5, Mn — 310, Cr — 490

їхніх екосистем біогенними та органічними речовинами, а також сполуками металів. Певне занепокоєння викликає зростання мінералізації води через широке використання солей взимку для зниження обледеніння вулиць і доріг. Для таких водойм характерна тривала температурна і киснева стратифікація, дефіцит розчиненого кисню, що негативно впливає на їхній екологічний стан. Внаслідок цього у таких водоймах вторинне забруднення водного середовища за рахунок ДВ стає дедалі частішим явищем, особливо в умовах потепління клімату. В них зростає концентрація біогенних і розчинених органічних речовин через інтенсивний розвиток фітопланктону, а також істотно погіршується стан кисневого режиму. Як приклад нижче наведено дані стосовно розподілу металів між різними фракціями ДВ оз. Вербного (рис. 7).

Як і у ДВ з Київського водосховища, більшу частину алюмінію у ДВ оз. Вербного було виявлено у складі залишкової фракції, що унеможливує його міграцію з їхнього складу. Переважна частина феруму зосереджена в оксидній фракції, тому в анаеробних умовах він здатний обмінюватись між ДВ і водою, що контактує з ними. Міграція купруму з ДВ маловірогідна, оскільки значна частина цього металу знаходиться в органічній і залишковій фракціях. Майже 60 % мангану виявлено в оксидній фракції, тому він активно надходить з ДВ за тривалого дефіциту  $O_2$  у придонній воді та формування анаеробних умов. Мобільність хрому, як і купруму, низька, оскільки він зосереджений переважно у залишковій і органічній фракціях. На підставі отриманих результатів нами оцінено потенційну біодоступність досліджуваних металів: вона порівняно низька для алюмінію, купруму і хрому і доволі висока для мангану і феруму.

Тим не менше, водойми урбанізованої території потребують постійної уваги до них з боку дослідників у зв'язку зі змінами хімічного складу води вже тепер. Водночас їх слід розглядати як природні полігони для вивчення прояву різних чинників і процесів, які в них відбуваються і як

вони впливають на міграційну здатність речовин, у тому числі металів, у ДВ.

### **Висновки**

Отже, донні відклади поверхневих водних об'єктів — це важлива компонента водних екосистем, яка істотним чином впливає на їхній стан, передусім на хімічний склад водного середовища та розвиток і функціонування гідробіонтів. З одного боку, донні відклади накопичують у своєму складі різноманітні хімічні речовини, у тому числі метали, сприяючи очищенню води, а з іншого — можуть виступати серйозним джерелом вторинного забруднення водного середовища за формування відповідних умов, які сприяють міграції речовин з донних відкладів.

Серед найважливіших чинників, які впливають на міграційну здатність металів у системі «донні відклади — вода», варті уваги стан кисневого режиму, зміна мінералізації води, наявність органічних речовин у воді та їхня специфіка, рН води і окисно-відновний потенціал та деякі інші. Однак міграція металів з донних відкладів залежить значною мірою від форм їхнього знаходження у складі останніх. Саме вони визначають міграційну здатність металів та їхню біодоступність для водних організмів. З цієї причини були розроблені схеми вилучення металів з донних відкладів з використанням різноманітних хімічних реагентів. Вони можуть бути п'ятистадійними, чотирістадійними, а в окремих випадках — навіть шестистадійними. П'ятистадійна схема екстрагування металів з донних відкладів передбачає отримання п'яти фракцій — йонообмінної, карбонатної, оксидної, органічної/сульфідної і залишкової. Метали, що знаходяться в перших двох фракціях, характеризуються найбільшою міграційною здатністю, оскільки при збільшенні мінералізації води (концентрації солей у ній) та зниженні рН вони вивільняються з донних відкладів у водне середовище і стають біодоступними для асиміляції водними організмами. Деяко меншою міграційною здатністю характеризуються метали, які знаходяться у складі оксигідроксидів Fe(III) і Mn(IV), тобто в оксидній фракції. Їхнє вивільнення із зазначеної фракції стає можливим за тривалого дефіциту розчиненого кисню у придонній воді. За таких умов відбувається зниження рН і Eh-потенціалу, а в системі «донні відклади — вода» формується відновлювальне середовище. Найменшою міграційною здатністю характеризуються метали у складі органічної/сульфідної та залишкової фракцій. Для їхнього вилучення необхідні жорсткі умови, які, зазвичай, не мають місця у природному водному середовищі. Тому біодоступність таких металів залишається дуже низькою. Слід зауважити, що розподіл металів між зазначеними вище фракціями донних відкладів залежить також від їхніх хімічних властивостей та співіснуючих форм у водному середовищі.

Як показують результати наших досліджень, найбільшою міграційною здатністю, а відповідно, і біодоступністю характеризується кадмій, бо значна його частина концентрується у складі перших трьох фракцій донних відкладів. Найменша міграційна здатність характерна для алю-



мінію, купруму, хрому, плюмбуму, оскільки значну їхню частину виявлено у складі органічної/сульфідної і залишкової фракцій. Причому це було встановлено на прикладі різнотипних водних об'єктів. Проміжною міграційною здатністю характеризуються ферум, манган та метали, які були адсорбовані на поверхні оксидів і гідроксидів Fe(III) і Mn(IV), зокрема цинк і частково кадмій, кобальт і плюмбум. Сприятливими для їхнього вивільнення з донних відкладі слід розглядати анаеробні умови. Водночас за тривалого прояву анаеробних умов у придонному горизонті води може зростати концентрація сульфід-йонів, тому міграційна здатність металів може істотно знижуватись через утворення їхніх малорозчинних сульфідів.

Проблема вторинного забруднення водного середовища різноманітними хімічними речовинами, у тому числі металами, стає доволі актуальною в умовах кліматичних змін, які нині відбуваються і відбуватимуться у майбутньому, оскільки саме вони істотно впливають на хімічний склад води поверхневих водних об'єктів та на розвиток як рослинних, так і тваринних водних організмів. У водоймах формуються негативні явища, пов'язані з температурною і кисневою стратифікацією, збільшенням вмісту солей (так зване осолонення прісних вод), зростанням концентрації органічних речовин внаслідок активізації розвитку фітопланктону тощо. Тому ця проблема потребує проведення постійних моніторингових досліджень якості води та з'ясування причин її погіршення. Результати досліджень фракційного складу металів у донних відкладах можуть бути важливим підґрунтям для оцінки їхньої міграційної здатності і біодоступності, а також потенційної загрози для розвитку і функціонування гідробіонтів.

#### Список використаної літератури

1. Белоконь В.Н., Нахшина Е.П. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. II. Кадмий, свинец. *Гидробиол. журн.* 1990. Т. 26, № 2. С. 83—89.
2. Белоконь В.Н., Нахшина Е.П. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. III. Кобальт, медь, цинк. *Гидробиол. журн.* 1993. Т. 29, № 1. С. 99—106.
3. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград : Гидрометеиздат, 1986. 271 с.
4. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. Киев : Наук. думка, 1981. 140 с.
5. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ : Наук. думка, 2007. 456 с.
6. Нахшина Е.П., Белоконь В.Н. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. I. Марганец. *Гидробиол. журн.* 1990. Т. 26, № 1. С. 76—81.
7. Пат. 107989 Україна, МПК51 (2015.01) G 01 N 1/00 Спосіб двостадійної обробки проб завислих речовин і донних відкладів: винахідники Линник П.М., Жежеря В.А., Дика Т.П., власник Інститут гідробіології НАН України. № а 2013 05219; заяв. 23.04.2013; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 5.

8. 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.
9. Allen H.E. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *Sci. Total Environ.* 1993. Vol. 134, Suppl. 1. P. 23—45.
10. Bacon J.R., Davidson C.M. Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*. 2008. Vol. 133. P. 25—46.
11. Badillo-Camacho J., Murillo-Delgado J.O., Barcelo-Quintal I.D. et al. Heavy metals speciation in sediments of a Mexican tropical lake. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2016. Vol. 15, N 2. P. 565—573.
12. Baran A., Tarnawski M. Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays. *Ecotoxicology*. 2015. Vol. 24. P. 1279—1293. DOI 10.1007/s10646-015-1499-4
13. Betancourt C., Jorge F., Suárez R., Beutel M., Gebremariam S.Y. Manganese sources and cycling in a tropical eutrophic water supply reservoir, Paso Bonito Reservoir, Cuba. *Lake and Reservoir Management*. 2010. Vol. 26. P. 217—226.
14. Birch G.F., Olmos M.A. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *ICES J. Mar. Sci.* 2008. Vol. 65. P. 1407—1413.
15. Charriau A., Lesven L., Gao Y. et al. Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulfides. *Appl. Geochem.* 2011. Vol. 26. P. 80—90.
16. Davis J.A., Leckie J.O. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 1978. Vol. 12, N 12. P. 1309—1315.
17. Dendievel A.-M., Grosbois C., Ayrault S. et al. Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: A long-term monitoring study (1945—2020). *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 805. Article number 149778. 16 pp. DOI 10.1007/s00128-012-0881-7
18. Eggleton J., Thomas K.V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Intern.* 2004. Vol. 30. P. 973—980.
19. Feng W., Wang Z., Zhu W. et al. Evaluation of the bioavailability of metals in sediment from the southern coastal wetland of the Qiantang estuary by using diffusive gradients in thin films technique. *J. Ocean Univ. China*. 2022. Vol. 21. P. 375—387.
20. Ferrans L., Jani Y., Burlakovs J. et al. Chemical speciation of metals from marine sediments: Assessment of potential pollution risk while dredging, a case study in southern Sweden. *Chemosphere*. 2021. Vol. 263. Article number 128105. 9 pp.
21. Gao L., Li R., Liang Z. et al. Mobilization mechanisms and toxicity risk of sediment trace metals (Cu, Zn, Ni, and Pb) based on diffusive gradients in thin films: A case study in the Xizhi River basin, South China. *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 410. Article number 124590. 13 pp.
22. Huang Z., Liu C., Zhao X. et al. Risk assessment of heavy metals in the surface sediment at the drinking water source of the Xiangjiang River in South China. *Environ. Sci. Eur.* 2020. Vol. 32. Article number 23. 9 pp.
23. Klink A., Dambiec M., Polechońska L. Trace metal speciation in sediments and bioaccumulation in *Phragmites australis* as tools in environmental pollution monitoring. *Intern. J. Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 16. P. 7611—7622.
24. Lin J.-G., Chen S.-Y. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environ. Intern.* 1998. Vol. 24, N 3. P. 345—352.
25. Linnik P.N. Heavy metals in surface waters of Ukraine: Their content and forms of migration. *Hydrobiol. J.* 2000. Vol. 36, N 3. P. 31—54.
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. Sources of water quality deterioration in the Kiev and Kanev reservoirs. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 2003. Vol. 25, N 4. P. 384—403.
28. Linnik P.N. Aluminum in natural waters: Content, forms of migration, toxicity. *Hydrobiol. J.* 2007. Vol. 43, N 4. P. 76—95.
29. Linnik P.N., Leshchinskaya A.A., Nabivanets B.I. Methodology for investigating coexisting forms of chromium in natural waters. *Hydrobiol. J.* 1989. Vol. 25, N 2. P. 91—96.
30. 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. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84, №13. pp. 2572—2587.
31. Linnik P.N., Zhezherya V.A., Linnik R.P. Lability of metals in surface waters as the main characteristics of their potential bioavailability (a review). *Hydrobiol. J.* 2018. Vol. 54, N 6. P. 3—26.
32. Linnik P.M., Zubenko I.B. Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds. *Lakes Reserv. Res. Manage.* 2000. Vol. 5, N 1. P. 11—21.
33. Liu C., Xu J., Liu C. et al. Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou reach of Yellow River. *China. Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2009. Vol. 82, N 1. P. 26—30.
34. López-López J.A., Mendiguchia C., Pinto J.J., Moreno C. Liquid membranes for quantification and speciation of trace metals in natural waters. *Trends in Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 29, No. 7. P. 645—653.
35. Lorenzo J.I., Nieto O., Beiras R. Effect of humic acids on speciation and toxicity of copper to *Paracentrotus lividus* larvae in seawater. *Aquat. Toxicol.* 2002. Vol. 58, N 1—2. P. 27—41.
36. Lydersen E., Löfgren S., Arnesen R.T. Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 32, N 2—3. P. 73—295. doi:10.1080/10643380290813453
37. Malsiu A., Shehu I., Stafilov T., Faiku F. Assessment of heavy metal concentrations with fractionation method in sediments and waters of the Badovci lake (Kosovo). *J. Environ. Public Health*. 2020. Vol. 2020. Article ID 3098594. 14 pp.
38. Namieśnik J., Rabajczyk A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2010. Vol. 22, N 1. P. 1—24.
39. Okoro H.K., Fatoki O.S., Adekola F.A. et al. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Open Access Scientific Reports*. 2012. Vol. 1, N 3. Article number 181. 9 pp.
40. Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P. et al. Processes determining surface water chemistry. Switzerland : Springer Intern. Publ., 2016. 270 p.
41. Prabakaran K., Nagarajan R., Eswaramoorthi S. et al. Environmental significance and geochemical speciation of trace elements in Lower Baram River sediments. *Chemosphere*. 2019. Vol. 219. P. 933—953.
42. Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*. 1998. Vol. 46. P. 449—455.
43. Sager M., Pucsko R., Belocky R. Evaluation of the speciation of inorganic constituents in sediments of reservoir at Attenworth on the River Danube. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 1990. Vol. 84. P. 37—72.
44. Sakai H., Kojima Y., Saito K. Distribution of heavy metals in water and sieved sediment in the Toyohar River. *Water Res.* 1986. Vol. 20. P. 559—567.
45. Saleem M., Iqbal J., Akhter G., Shah M.H. Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan. *J. Geochem. Explor.* 2018. Vol. 184. P. 199—208.
46. Shehu A., Lazo P. Heavy metal speciation in some Albanian coastal sediments. *J. Int. Environ. Appl. Sci.* 2010. Vol. 5, N 2. P. 175—180.

47. Shikazono N., Tatewaki K., Mohiuddin K.M. et al. Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediments of the Tamagawa River in Central Japan. *Environ. Geochem. Health*. 2012. Vol. 34. P.13—26.
48. Smal H., Ligeza S., Pranagal J., Gmitrowicz-Iwan J. Speciation and risk assessment of Zn, Pb, and Cd in bottom sediments of two small upland dam reservoirs, Poland. *J. Environ. Manag.* 2022. Vol. 322. Article number 116041. 13 pp.
49. Štrbac S., Šajnović A., Kašanin Grubin M. et al. Metals in sediment and *Phragmites australis* (common reed) from Tisza River, Serbia. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2014. Vol. 12. P. 105—122.
50. Taberna Jr. H.S., Nillos M.G.G., Pahila I.G., Arban J.P.B. Distribution and geochemical behaviour of heavy metals (Cr, Cu, Ni and Pb) in Iloilo river estuarine sediments. *AES Bioflux*. 2015. Vol. 7, N 1. P. 11—19.
51. Tessier A., Campbel P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, N 7. P. 844—851.
52. Thomas R.P., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn D. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta*. 1994. Vol. 286. P. 423—429.
53. Vicente-Martorell J.J., Galindo-Riaño M.D., García-Vargas M., Granado-Castro M.D. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162. P. 823—836.
54. Wen T., Zhong H., Fu G., Zhong Y. Effects of environmental factors on release amount of heavy metal and structure of microbial community in sediments. *Intern. J. Environ. Sci. Technol.* 2021. Vol. 19, N 5. P. 4007—4018.
55. Wojtkowska M. Migration and forms of metals in bottom sediments of Czerniakowskie Lake. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2013. Vol. 90. P. 165—169.
56. Xu D., Gao B., Gao L. et al. Characteristics of cadmium remobilization in tributary sediments in Three Gorges Reservoir using chemical sequential extraction and DGT technology. *Environ. Pollut.* 2016. Vol. 218. P. 1094—1101.
57. Zhang C., Yu Z., Zeng G. et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.* 2014. Vol. 73. P. 270—281.
58. 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.

Надійшла 07.12.2023

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

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

*R.P. Linnik*, PhD (Chem.), Senior Researcher, Assoc. Prof.,  
Taras Shevchenko Kyiv National University,  
Getman Pavlo Skoropadskyi St., 12, Kyiv, 01033, Ukraine  
e-mail: linnik\_ros@univ.kiev.ua  
ORCID 0000-0002-6401-8184

MIGRATION CAPACITY AND BIOAVAILABILITY OF METALS IN BOTTOM  
SEDIMENTS OF SURFACE WATER BODIES (CHEMICAL AND  
ANALYTICAL ASPECTS)

The article summarizes the results of research on the coexisting forms of metals (Cd, Pb, Mn, Co, Cu, Zn, Fe, Cr, Al) in bottom sediments of surface water bodies of various types, in particular reservoirs of the Dnieper cascade and small reservoirs of the urbanized area (for example Lake Verbne), which are located within the Kyiv city. Ion exchange, carbonate, oxide, organic/sulfide and residual (which includes metals found in the crystal lattice of minerals) fractions were obtained using the five-stage extraction technique. It is shown that the distribution of metals between the specified fractions is significantly different, which is due to the chemical properties of metals and the type of bottom sediments. Most of the cadmium is concentrated in the first three fractions of bottom sediments, and therefore it is characterized by the greatest migratory mobility. An increase in water mineralization and a decrease in pH values in the bottom horizon are the most important factors that contribute to the migration of cadmium from bottom sediments. Therefore, this metal should be considered as potentially bioavailable to aquatic organisms. The lowest migration capacity is characteristic of aluminum, copper, chromium, and lead, which are found mainly in the composition of organic/sulfide and residual fractions. The migration of these metals from the bottom sediments will take place under harsher conditions; the probability of their occurrence in the natural aquatic environment is quite low. Therefore, these metals belong to the category of little available for hydrobionts. Iron and manganese, as well as those metals, the share of which is quite high in the composition of Fe(III) and Mn(IV) oxyhydroxides occupy an intermediate position. Zinc and partly cadmium, cobalt and lead belong to this group of metals. The migration of these metals from the bottom sediments increases significantly with a long-term lack dissolved oxygen deficiency in the bottom horizon and the formation of anaerobic conditions. These research results are relevant in the context of climate changes which are taking place now and will continue in the future, as the risk of secondary pollution of the water environment of surface water bodies by various chemical substances, including metals, due to their migration from bottom sediments is increasing. Deficiency of dissolved oxygen in surface waters, salinization of fresh water, increase in the concentration of organic substances, decrease in pH and Eh-potential in the bottom horizon of lakes and reservoirs contribute to the increase of secondary pollution of the aquatic environment by metal compounds. The acuteness of this problem makes it necessary to conduct such research in today's conditions.

**Key words:** *metals, bottom sediments, metal coexisting forms, migration ability, and bioavailability.*