

ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА МІГРАЦІЮ Zn ТА Pb В СИСТЕМІ “ДОННІ ВІДКЛАДИ – ВОДА”

Розглянуто результати експериментальних досліджень ролі різних чинників у міграції цинку та свинцю в системі “донні відклади – вода”. Встановлено, що дефіцит розчиненого кисню та зниження рН води, що взаємодіє з донними відкладами, спричинюють інтенсифікацію обмінного процесу та міграцію металів у водне середовище. Додавання гумінових кислот в експериментальні системи істотно впливає на десорбцію Zn (II) та Pb (II) протягом перших діб експерименту внаслідок виникнення анаеробних умов та комплексоутворення. У подальшому концентрація металів у воді знижується через адсорбцію гуматних комплексів, що утворюються, в основному високомолекулярних.

Вступ

Донні відклади – це активний абіотичний компонент водних екосистем, оскільки здатний концентрувати різноманітні хімічні речовини, зокрема й важкі метали. Накопичення речовин у донних відкладах природних водойм є однією з причин часткового або повного їхнього виведення з кругообігу та самоочищення водного середовища. Однак за певних обставин зберігається вірогідність забруднення водної маси, що контактує з донними відкладами. Отже, самоочищення водної екосистеми в цілому не відбувається, проте забруднювальні речовини перерозподіляються між її компонентами. Слід зазначити, що метали, на відміну від органічних речовин, не здатні до деструкції і, потрапивши у водойму, дуже повільно з неї виводяться. Саме тому важливо знати особливості накопичення речовин у донних відкладах, включаючи й метали, та процеси і чинники, що впливають на їхню десорбцію з цих субстратів.

Адсорбцію металів донними відкладами не слід розглядати як незворотній процес, оскільки порушення рівноваги в системі “донні відклади – вода” часто супроводжується вивільнюванням цієї групи компонентів та надходженням їх у водне середовище. Інтенсивність

десорбції залежить від низки чинників. Серед них важливе місце посідають фізико-хімічний стан металів у порових розчинах й твердих субстратах донних відкладів, характер та міцність їхнього зв'язування окремими складовими донних відкладів, здатність до трансформації одних форм металів в інші тощо. Крім того, під час адсорбції-десорбції важливу роль відіграють процеси, що можуть впливати на стан рівноваги, яка досягається на межі розділення донних відкладів і води. Порушення зазначеної рівноваги внаслідок зміни кисневого режиму, рН та окисно-відновного потенціалу може бути однією з причин інтенсифікації сорбційно-десорбційних процесів. На вилучення металів з донних відкладів можуть впливати процеси іонного обміну та комплексоутворення, що відбуваються за умов зростання мінералізації води та вмісту в ній розчинених органічних речовин (РОР) як природного, так і антропогенного походження.

Відомо [1, 2, 6], що у водосховищах Дніпра періодично спостерігаються явища, пов'язані з дефіцитом розчиненого у воді кисню. Виникнення анаеробних умов призводить до зростання концентрації у воді РОР, збільшення вмісту в ній металів та біогенних елементів тощо [9]. Концентрація органічних речовин та деяких металів може зростати у 2–3 рази (для марганцю це зростання часто становить 20–30 разів). Явища дефіциту O_2 можуть спостерігатися не лише в зимовий період за умови обмеження атмосферної аерації, але й улітку, у період зниження рівня води (так звані літні спрацювання), а також на ділянках, де відбувається формування застійних зон та масове накопичення фітопланктону. Через зв'язування в комплекси з органічними речовинами рухливість металів у системі “донні відклади – вода” значно змінюється, оскільки вона залежить значною мірою від молекулярної маси комплексних сполук та хімічної природи лігандів, що беруть участь у комплексоутворенні [4, 5]. Якщо це сполуки відносно невисокої молекулярної маси, то їхня міграційна здатність зростатиме. Високомолекулярні комплекси, навпаки, характеризуються значно нижчою швидкістю молекулярної дифузії. Крім того, вони набагато активніше сорбуються завислими частинками та донними відкладами.

Як стало відомо за результатами попередніх досліджень, основну роль у комплексоутворенні у водоймах Дніпра відіграють гумусові речовини, головним чином, фульвокислоти, оскільки саме ці сполуки складають основу РОР [7, 8]. Характерно, що зазначені речовини

переважають і в порових розчинах мулових донних відкладів. Тому їхній вплив на міграцію металів у системі “донні відклади – вода” може бути вагомим.

Метод експериментального моделювання з використанням системи з декількох ізольованих акваріумів було застосовано як найбільш прийнятний для дослідження впливу гумусових речовин на міграцію цинку й свинцю з донних відкладів. На даний час міграційні властивості цих металів у системі “донні відклади – вода” досліджено недостатньо, хоча обидва вони представляють значний інтерес, оскільки цинк – достатньо поширений і важливий для гідробіонтів біоелемент, а свинець – відомий токсикант [14, 15]. Міграція та розподіл обох металів серед абіотичних компонентів водних екосистем залежать значною мірою від їхньої здатності утворювати комплексні сполуки з РОР та сорбуватись частинками зависі й донних відкладів. Цинк і свинець містяться в значних кількостях у донних відкладах водойм. Водночас вони утворюють достатньо міцні комплекси з органічними лігандами, що не може не відбиватись на їхній міграційній рухливості.

Нашу роботу присвячено аналізу результатів експериментального моделювання процесів десорбції Zn і Pb з донних відкладів, що відбуваються в аеробних та анаеробних умовах, а також під впливом різних концентрацій гумусових речовин у природній воді, яка взаємодіє з ними.

Матеріали та методи

Експерименти проводилися в системі з чотирьох або п'яти ізольованих акваріумів об'ємом 12 або 18 дм³, три або чотири з яких (залежно від цілей) заповнювали свіжовідібраним мулом та природною водою з верхньої частини Канівського водосховища у співвідношенні 1:10. Заповнення акваріумів відбувалося за умови мінімального скаламучування донних відкладів. В окремому акваріумі містилася лише природна вода для контролю зміни концентрації досліджуваних інгредієнтів з часом унаслідок можливої їхньої седиментації, перебігу процесів окиснення, адсорбції тощо. Кілька акваріумів з мулом заповнювали природною водою, не додаючи гумінові кислоти (ГК), в інші додавали їхню різну концентрацію (2,5; 3,8; 5,0; 10,0 та 20,0 мг/дм³ в кінцевому об'ємі). Використовували розчин ГК виробництва фірми “Fluka”. Анаеробні умови створювали в одному з акваріумів, додаючи

декілька кубічних сантиметрів насиченого розчину сульфіту натрію (Na_2SO_3) для зв'язування кисню. У цьому ж акваріумі знижували рН до 6,0–6,2, додаючи декілька кубічних сантиметрів льодяної оцтової кислоти, попередньо розбавленої в досліджуваній природній воді. Аеробними вважались такі умови, коли концентрація розчиненого в досліджуваній воді кисню не зменшувалася нижче 3,5–4,0 мг/дм³. Проведено 3 серії експериментів, дві з них у весняно-літній період (травень – червень) і одну – восени. Відбір проб води проводили щоденно протягом першого тижня експерименту, а далі – тричі на тиждень. Після кожного відбору проб до акваріумів додавали еквівалентну кількість природної води, щоб запобігти впливові фактора зменшення об'єму. Відразу після відбору проби води фільтрували через мембранні фільтри ("Synpro", Чехія) з діаметром пор 400 нм. Концентрацію вільних (лабільних) іонів Zn^{2+} і Pb^{2+} визначали за допомогою методу анодної інверсійної вольтамперометрії (ІВА) [10] на полярографі РА–2 ("Tesla", Чехія). Загальний вміст Zn і Pb визначали після фотохімічної деструкції РОР. Для цього в кварцеві стаканчики місткістю 40 см³ вносили по 30 см³ досліджуваної води, 2–3 краплі 35%-ого розчину H_2O_2 , 3–4 краплі H_2SO_4 (1:3) для створення рН $\sim 1,5$ і опромінювали ртутно-кварцевою лампою ДРТ-1000 (потужність 1 кВт) протягом 2,5–3 годин. Гель-хроматографічні дослідження здійснювали, використовуючи скляну колонку з гелем Тоуорепарл HW-50F (Японія), попередньо відкалібровану з допомогою розчинів глюкози (0,18 кДа) та поліетиленгліколів відомої молекулярної маси –0,6; 1,0; 2,0 та 20,0 кДа.

Результати та їх обговорення

Насамперед зазначимо, що перша й друга серії експериментів (рис. 1, 2) характеризувалися значно вищим вмістом у досліджуваній воді розчиненого кисню на початку експерименту (відповідно 9,8 та 7,8 мг/дм³). У третій серії експериментів концентрація O_2 у вихідній воді становила близько 5,0 мг/дм³ (рис. 3).¹

Це, напевно, зумовило деякі відмінності в одержаних нами результатах. В акваріумах, де була лише природна вода, концентрація O_2 знижувалася значно повільніше, ніж в акваріумах, де містився мул і вода. І це закономірно, оскільки наявність донних відкладів зумовлює істотне

¹Автори висловлюють подяку к.г.н. Морозовій А.О. за надані дані щодо вмісту розчиненого кисню у воді досліджуваних систем.

зростання витрат кисню [1, 2]. Проте вміст O_2 залишався, як правило, на рівні близько 3,5–4,0 мг/дм³ (див. рис. 1–3, кр. 2).

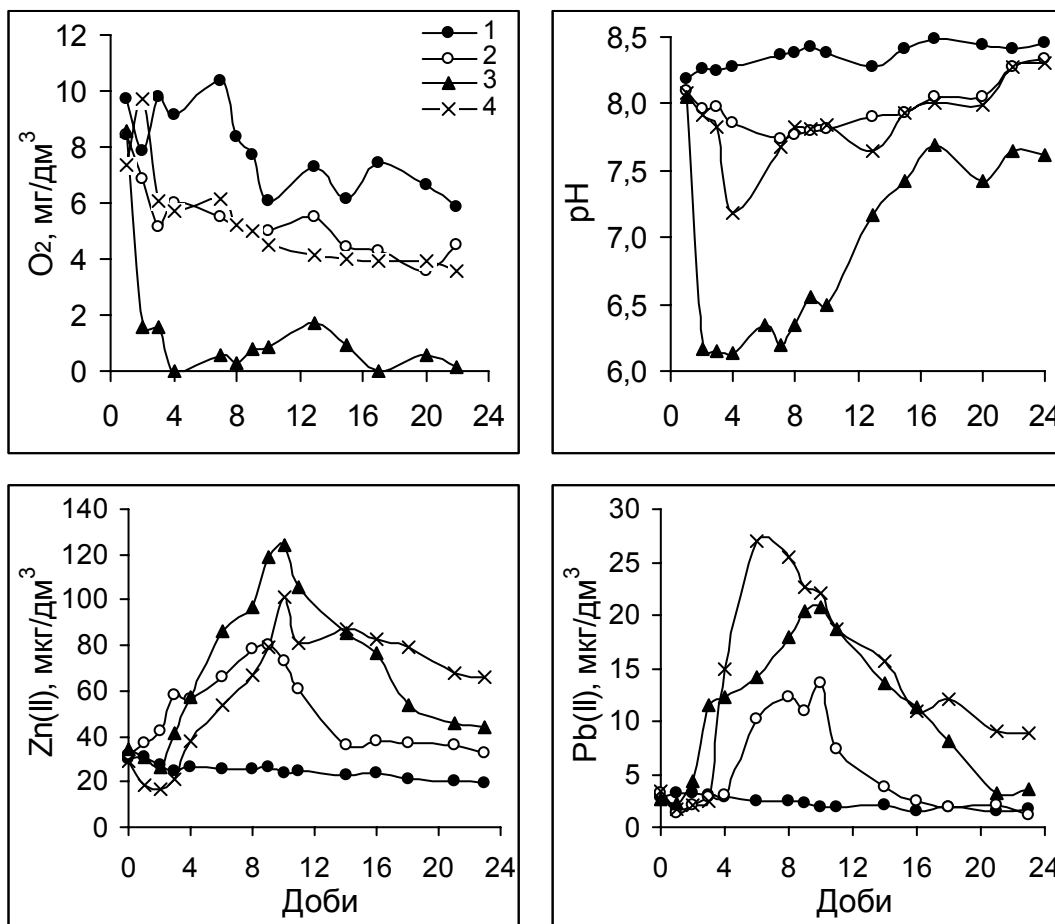


Рис. 1. Зміна концентрації розчиненого кисню, рН та вмісту цинку й свинцю в досліджуваній воді залежно від тривалості її взаємодії з муловими донними відкладами, відібраними влітку. 1 – природна вода без мулу; 2 – мул + природна вода (аеробні умови); 3 – мул + природна вода (анаеробні умови); 4 – мул + природна вода + 3,8 мг ГК/дм³

У першій серії експериментів з'ясовували, головним чином, вплив аеробних та анаеробних умов на десорбцію цинку й свинцю з донних відкладів. Щоб встановити можливість впливу ГК на зміну концентрації розчиненого кисню, в один з акваріумів додавали їхню невелику концентрацію (3,8 мг/дм³). Зниження вмісту O_2 та рН (хоч і незначне) у досліджуваній воді протягом декількох перших діб експерименту зумовило надходження у воду цинку та свинцю. І незважаючи на те, що ці умови розглядались як аеробні, концентрація обох металів зросла більше ніж у 2 рази порівняно з їхнім вмістом у вихідній воді на початку

досліджень. Водночас, в анаеробних умовах (див. рис. 1, кр. 3) інтенсивність міграції обох металів стала помітнішою (концентрація цинку збільшилася майже в 4 рази, а свинцю – більше ніж у 6 разів).

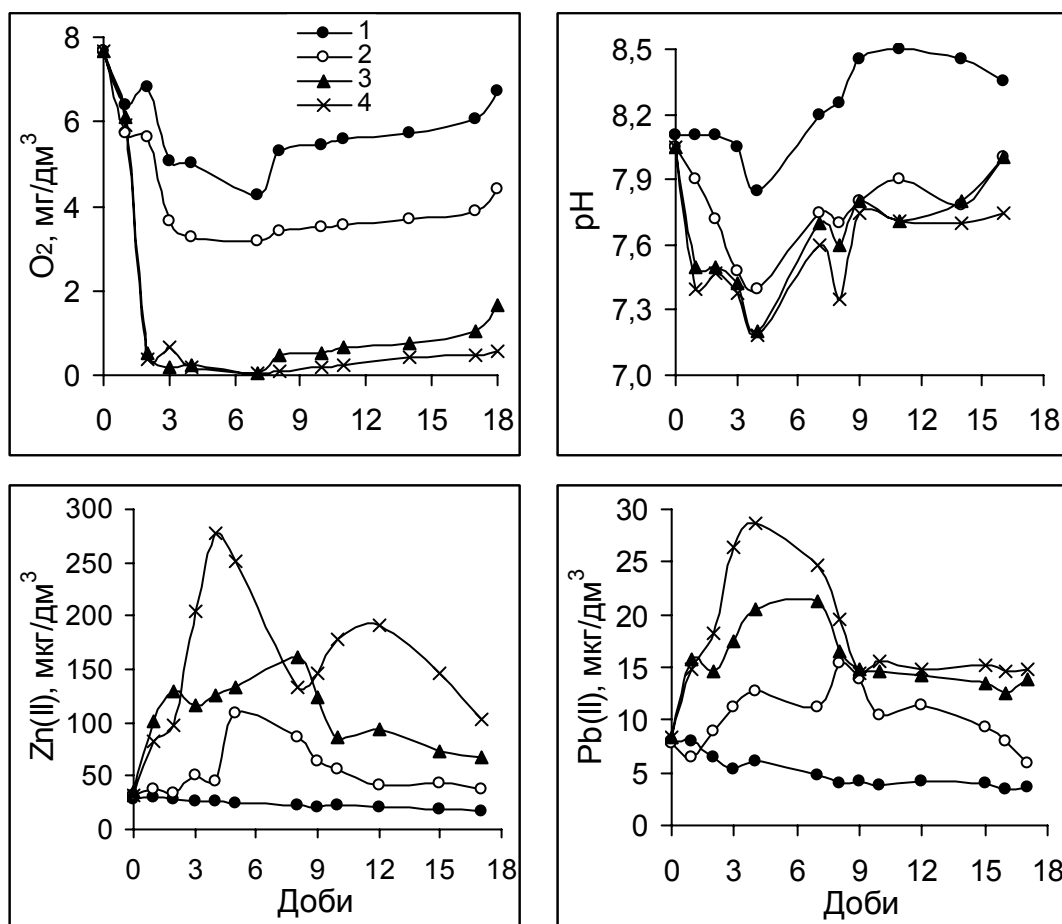


Рис. 2. Зміна концентрації розчиненого кисню, рН та вмісту цинку і свинцю у досліджуваній воді залежно від тривалості її взаємодії з донними відкладами, відібраними восени, за відсутності та наявності різних концентрацій ГК (1 – природна вода; 2 – мул + природна вода; 3 – мул + природна вода + 10,0 мг ГК/дм³; 4 – мул + природна вода + 20,0 мг ГК/дм³)

Отже, повний дефіцит кисню у воді, що підтримувався протягом усього експерименту, став вагомим чинником переходу металів з донних відкладів у воду, яка взаємодіяла з донними відкладами. Наявність в експериментальній системі ГК за відносно низької їхньої концентрації не спричинила помітної зміни в динаміці кисню та рН води, але сприяла деякому додатковому надходженню цинку та свинцю у воду (див. рис. 1, кр. 4) внаслідок комплексоутворення. Так, вміст цинку зріс порівняно з

початковою концентрацією більше ніж у 3 рази, а свинцю – майже в 10 разів, хоча й зберігались аеробні умови. Крім того, за наявності ГК концентрації обох металів у воді були більш високими протягом тривалого часу, але якщо ГК не додавали, то вони були набагато нижчими. Це свідчить про те, що ГК, особливо їхні низькомолекулярні фракції, могли запобігати розвитку адсорбційних процесів.

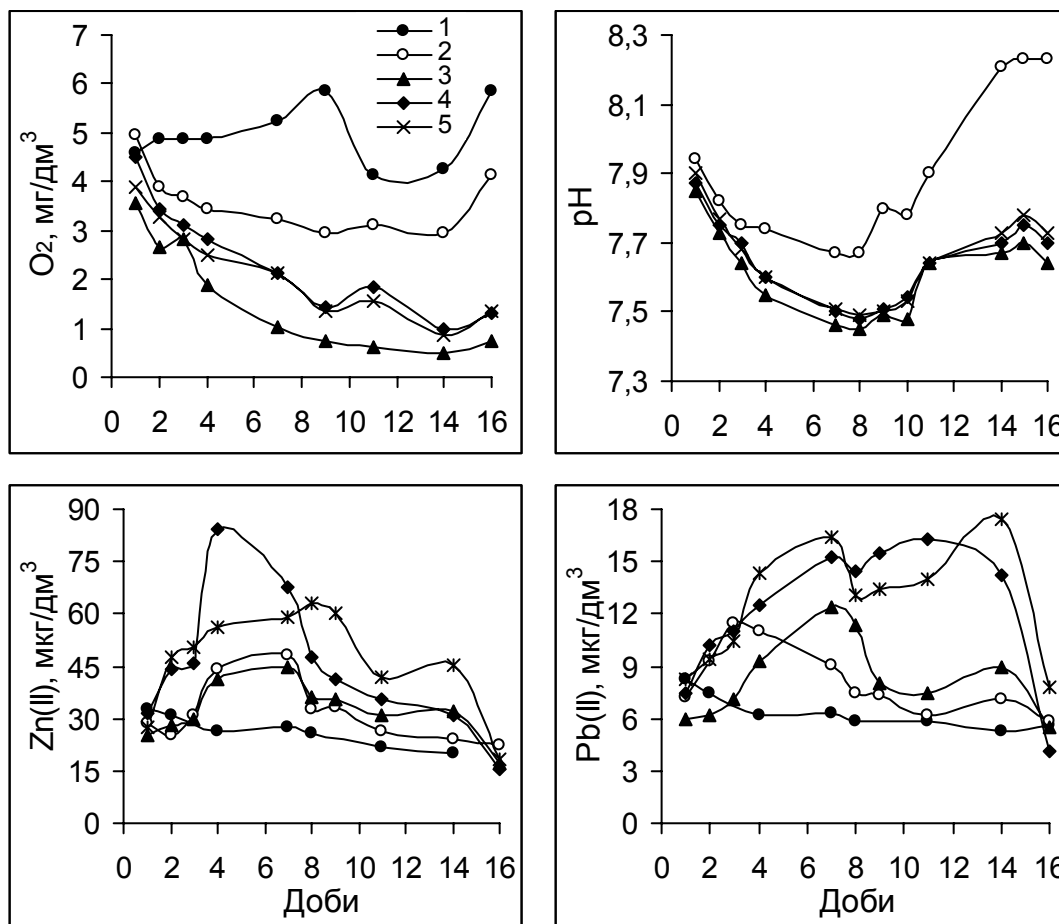


Рис. 3. Зміна концентрації розчиненого кисню, рН та вмісту цинку і свинцю у досліджуваній воді залежно від тривалості її взаємодії з донними відкладами, відібраними весною, за наявності додатково внесених у воду ГК та без них.

1 – природна вода; 2 – мул + природна вода; 3, 4, 5 – мул + природна вода + ГК відповідно 2,5; 5,0 і 10,0 mg/dm^3

У другій та третій серії експериментів основну увагу було зосереджено на дослідженні впливу різних концентрацій ГК на десорбцію цинку й свинцю з донних відкладів. Потребу проведення зазначених серій експериментів було зумовлено тим, що в другій серії використовувалися підвищені концентрації ГК (10,0 і 20,0 mg/dm^3), які не характерні для поверхневих вод. Вони зумовили різке зниження вмісту O_2 аж до

повного його дефіциту (0,9–1,3 та 0,2–0,5 мг/дм³ відповідно при 10,0 та 20,0 мг/дм³ ГК), що тривав протягом майже всього експерименту. Тому в третій серії експериментів важливо було провести повторно такі ж самі дослідження, але із більш низьким вмістом ГК (2,5; 5,0 та 10,0 мг/дм³).

Як і в першій серії експериментів, надходження цинку та свинцю з донних відкладів в аеробних умовах мало відрізнялось. Концентрація обох металів зростала не більше ніж у 2–3 рази порівняно з їхнім вмістом у вихідній воді перед початком експерименту (див. рис. 2 і 3, кр. 1 і 2).

Наявність ГК зумовила збільшення надходження цинку і свинцю в контактну воду (див. рис. 2, кр. 3 й 4). Так, вміст Zn(II) зріс майже в 5–9 разів, а Pb(II) – у 3–4,5 рази. Додавання високих концентрацій ГК спричинило різке зниження концентрації розчиненого кисню аж до повного його дефіциту та помітніше зменшення рН водного середовища, що також вплинуло на вилучення металів з донних відкладів і їхнє надходження у воду. Як відомо, ГК активно зв'язують іони металів у комплекси [3, 8, 12, 13], а тому слід було очікувати зростання міграційної рухливості цинку та свинцю, що були у складі донних відкладів. Однак можна припустити, що десорбція цих металів відбувалася не лише внаслідок їхнього зв'язування в комплекси з цими органічними лігандами, але й через тривалий дефіцит O₂. До того ж, не виключено, що саме анаеробні умови відігравали основну роль в обміні цинку та свинцю між донними відкладами і водою, а комплексоутворення – другорядну, оскільки зв'язування металів гумусовими речовинами відбувається дуже повільно [7, 11]. Однак однозначно тут відповісти важко, тому що одночасно з десорбцією металів могла відбуватись і їхня адсорбція, особливо при тривалому контакті води й донних відкладів. Найвірогідніше це могло статись шляхом адсорбції насамперед високомолекулярних комплексів Zn(II) і Pb(II), хоча за наявності ГК концентрації розчинених форм обох металів у воді були вищими, ніж коли їх не було (див. рис. 2, кр. 3 й 4). Тому не виключено, що надходження металів з донних відкладів було насправді набагато більшим, ніж це вдалося встановити шляхом наших моніторингових досліджень за їхньою концентрацією у воді, що проводилися протягом експерименту. Загалом, уникнути адсорбції або знизити її інтенсивність під час таких експериментів надзвичайно складно.

У третій серії експериментів, як зазначалось, концентрація розчиненого у воді кисню на початку досліджень була найнижчою (див. рис. 3), що зумовлено підвищеною колірністю води (через гумусові речовини), яка надходила з верхнього Київського водосховища. Під час її взаємодії з донними відкладами

вміст O_2 знизився майже до $3,0 \text{ мг/дм}^3$. За таких умов концентрація $Zn(II)$ і $Pb(II)$ у досліджуваній воді зросла лише в $1,5\text{--}1,8$ раза (див. рис. 3, кр. 2). За наявності ГК вміст O_2 знижувався не так різко, як у другій серії експериментів, а поступово (див. рис. 3, кр. 3–5), хоча й концентрації ГК у цьому випадку були трохи нижчими.

Різниця між зміною концентрації O_2 в досліджуваній воді, відібраній у різні пори року, при її взаємодії з донними відкладами за наявності ГК зумовлена, мабуть, компонентним складом РОР самої води. Саме восени вміст гумусових речовин у ній був мінімальним, а концентрації ГК достатньо високими, що й спричинило різке падіння вмісту O_2 аж до повного його дефіциту (див. рис. 2). За наявності у воді $2,5 \text{ мг ГК/дм}^3$ зростання надходження у воду металів не відбувалося (див. рис. 3, кр. 3). Якщо концентрації ГК більші, то вміст цинку та свинцю збільшився майже в $2,5\text{--}3,5$ раза порівняно з концентрацією у вихідній воді. У випадку $Pb(II)$ підвищений вміст розчиненої форми зберігався майже протягом усього експерименту, що свідчить про його наявність у воді, головним чином, у складі комплексних сполук з РОР. Проте поступово концентрація металів знижується, що зумовлено не лише адсорбцією органічних комплексів, але і їхнім укрупненням з наступною агрегацією, флокуляцією і седиментацією.

Для порівняння на рис 4. наведено узагальнені дані щодо максимально можливих кількостей $Zn(II)$ і $Pb(II)$, які можуть десорбуватися з донних відкладів та переходити в природну воду за різних умов проведення експерименту.

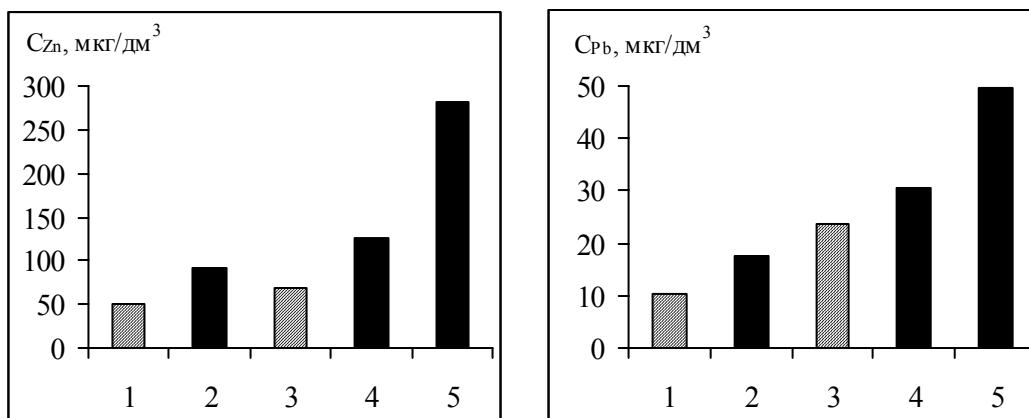


Рис. 4. Десорбція цинку (II) і свинцю (II) з донних відкладів за аеробних (1, 3) й анаеробних (2, 4, 5) умов, за наявності у воді гумінових кислот та без них. 1, 2 – ГК не додавались; 3, 4, 5 – $C_{ГК}$ відповідно $3,8$; $10,0$ і $20,0 \text{ мг/дм}^3$

Дані щодо молекулярно-масового розподілу комплексних сполук Zn(II) та Pb(II) показали, що як в аеробних, так і в анаеробних умовах переважна частина обох металів надходить з донних відкладів у складі аніонних комплексів, молекулярна маса яких не перевищує 2,0 кДа. Частка таких комплексів складає 58,5 та 68,0% відповідно для цинку й свинцю (рис. 5).

За наявності у воді підвищених концентрацій ГК можуть утворюватись комплексні сполуки з різною молекулярною масою, зокрема й високомолекулярні, оскільки діапазон молекулярної маси ГК виробництва фірми “Fluka” достатньо широкий (рис. 6). На наш погляд, більш активне зв'язування металів відбувається за наявності сполук з меншою молекулярною масою, оскільки вони характеризуються більшою комплексоутворювальною здатністю [11, 13]. Наявність високомолекулярних комплексів у воді вірогідно не може бути тривалою, бо вони активно сорбуються зависсю та донними відкладами. Тому наприкінці експерименту в досліджуваній воді переважають, як правило, комплекси металів з відносно невисокою молекулярною масою.

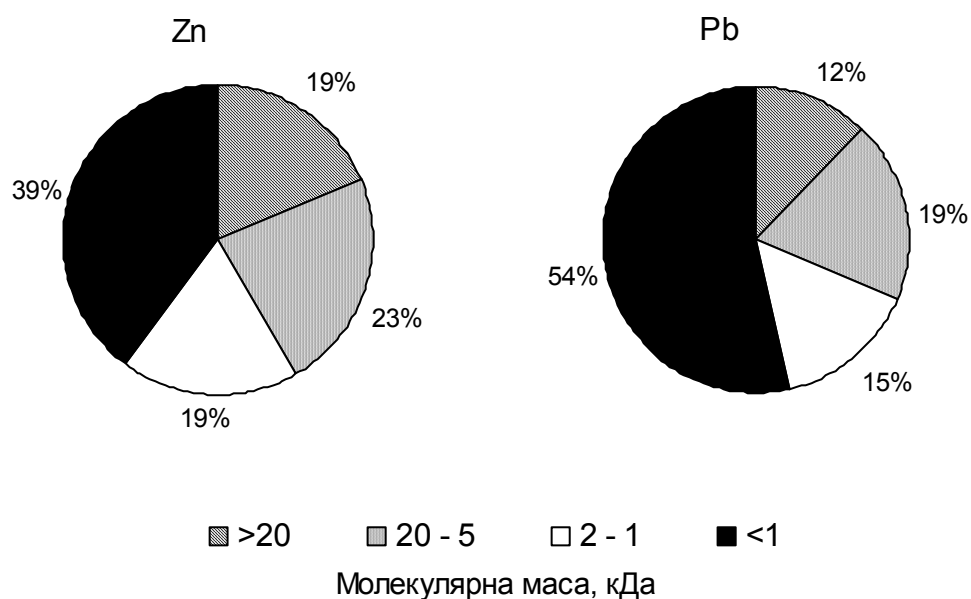


Рис. 5. Розподіл Zn та Pb серед аніонних комплексів у досліджуваній воді через 9 діб її взаємодії з муловими донними відкладами в аеробних умовах і без додаткового внесення ГК

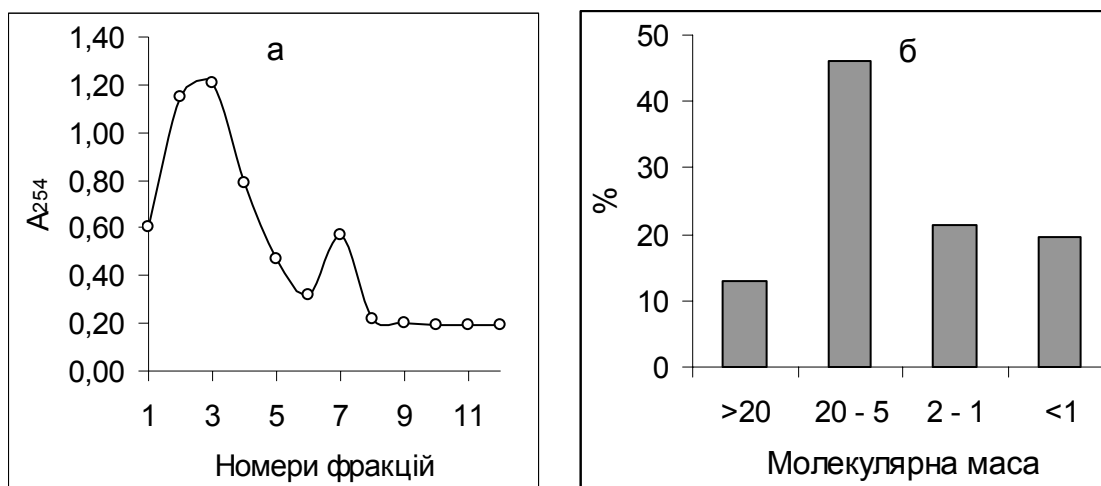


Рис. 6. Гель хроматограма (а) та молекулярно-масовий розподіл (б) гумінових кислот фірми “Fluka” за результатами фракціонування на колонці з гелем Тоуорpearl HW-50F. Параметри колонки: висота гелю – 60 см, діаметр – 3 см, вільний об’єм колонки (V_0) – 160 см³; $C_{ГК}$ = 500 мг/дм³; рН = 8,5; елюент – 0,05 моль/дм³ розчин KNO₃

Така сама ситуація характерна і для поверхневих вод дніпровських водосховищ, в яких розчинені метали містяться, головним чином, у складі комплексних сполук, молекулярна маса яких не перевищує 0,5–5 кДа [4, 11].

Висновки

Таким чином, міграційна рухливість цинку й свинцю та інтенсивність їхнього обміну в системі “донні відклади – вода” залежить значною мірою від умов, що виникають на межі розділення твердої і рідкої фаз.

Надходження металів з донних відкладів істотно зростає в умовах повного дефіциту кисню у воді, що взаємодіє з ними, та при зниженні рН водного середовища. Концентрація Zn(II) та Pb(II) в таких умовах збільшується відповідно в 3-6 разів порівняно з їхнім вмістом у досліджуваній воді на початку експерименту.

Додавання гумінових кислот в експериментальні системи сприяє підсиленню інтенсивності обміну цинку та свинцю між донними відкладами й природною водою, що взаємодіє з ними, але цей вплив стає вагомим, якщо концентрація у воді зазначених органічних речовин більша. За мінімальних її значень (2,5 мг/дм³) десорбція металів з донних відкладів залишається практично такою ж, як і в аеробних умовах, але без додавання гумінових кислот. Інтенсивність десорбції починає зростати

при концентрації останніх, що дорівнює $3,8 \text{ мг/дм}^3$, і стає значно помітнішою, коли вміст гумінових кислот досягає $10,0$ і $20,0 \text{ мг/дм}^3$. Однак за умови підвищеного вмісту гумінових кислот у воді стрімко знижується концентрація розчиненого кисню аж до повного його дефіциту. Тому в цьому випадку на міграційну рухливість досліджуваних металів впливають принаймні два важливих чинники – анаеробні умови та комплексоутворення за участю гумінових кислот. Найімовірніше прояв першого з них більш сильний, ніж другого, оскільки комплексоутворення – достатньо повільний процес. Провести ж чітку межу між цими чинниками та дати кількісну оцінку впливу кожного з них за сукупної їхньої дії дуже складно, як і складно змодельовати абсолютно однакові анаеробні умови за наявності в експериментальній системі додатково внесених гумінових кислот та без них. Водночас, можна стверджувати, що надходження металів з донних відкладів у воду за наявності в ній гумінових кислот є набагато інтенсивнішим, ніж в анаеробних умовах, але без цих органічних речовин.

Тривала наявність у воді гумінових кислот сприяє не лише десорбції металів і збільшенню їхнього вмісту у воді, але й адсорбції та зниженню концентрації в кінці експерименту. Адсорбція відбувається головним чином за участю в цьому процесі гуматних комплексів, переважно високомолекулярних, оскільки у воді домінують сполуки металів з відносно невисокою молекулярною масою, що не перевищує 2 кДа . Отже, це дозволяє вважати, що високомолекулярні комплекси металів набагато активніше сорбуються завислими частинками та донними відкладами, що є причиною домінування у воді відносно низькомолекулярних комплексних сполук. Це можна спостерігати і в природних умовах, наприклад, у водосховищах Дніпра, де більша частина розчинених металів міститься у складі комплексних сполук з молекулярною масою $0,5\text{--}5,0 \text{ кДа}$. Результати проведених експериментальних досліджень дають підставу стверджувати, що роль гумінових кислот у поведінці металів у дніпровських водосховищах незначна через їхній низький вміст. Проте вплив фульвокислот як домінуючих органічних лігандів є надзвичайно важливим, бо переважна частина металів зв'язана саме з ними.

* *

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований различных факторов миграции цинка и свинца в системе “донные отложения – вода”. Установлено, что дефицит растворенного кислорода и снижение рН воды, контактирующей с донными отложениями, способствуют интенсификации обменного процесса и миграции металлов в водную среду. Добавление гуминовых кислот в экспериментальные системы существенно влияет на десорбцию Zn (II) и Pb (II) на протяжении первых нескольких суток эксперимента вследствие возникновения анаэробных условий и комплексообразования. В дальнейшем концентрация металлов в воде снижается за счет адсорбции образующихся гуматных комплексов, главным образом высокомолекулярных.

* *

1. Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. – Киев: Наук. думка, 1987.– 164 с.
2. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ.– Киев: Наук. думка, 1989.– 216 с.
3. Лапин И.В., Красюков В.Н. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах // Океанология.– 1986.– Т. 26, № 4.– С. 621–627.
4. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн.– 1999.– Т. 35, № 1.– С. 22-42.
5. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Гидробиол. журн.– 1999.– Т. 35, № 2.– С. 97-109.
6. Линник П.Н. Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах // Химия и технология воды. – 2003. – Т.25, № 4. – С.384-403.
7. Линник П.Н., Васильчук Т.А. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) // Гидробиол. журн.– 2001.– Т. 37, № 5.– С. 98-112.
8. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) // Гидробиол. журн.– 2004.– Т. 40, № 1.– С. 81-107.

9. *Линник П.Н., Журавлева Л.А., Самойленко В.Н., Набиванец Ю.Б.* Влияние режима эксплуатации на качество воды днепровских водохранилищ и устьевой области Днепра // Гидробиол. журн.— 1993.— Т. 29, № 1.— С. 86-98.
10. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б.* Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения свободных и связанных в комплексы ионов цинка и свинца в природных водах // Гидробиол. журн.— 1988.— Т. 24, № 1.— С. 68-71.
11. *Линник П.Н., Набиванец Ю.Б., Искра И.В., Чубарь Н.И.* Комплексообразующая способность растворенных органических веществ природных вод как составная часть “буферной емкости” водных экосистем // Гидробиол. журн.— 1994.— Т. 30, № 5.— С. 87-99.
12. *Appelblad P.K., Baxter D.C., Thunberg J.O.* Determination of metal-humic complexes, free metal ions and total concentrations in natural waters // J. Environ. Monit.— 1999.— Vol. 1, № 3.— P. 211-217.
13. *Frimmel F.H., Immerz A., Niedermann H.* Heavy metal interaction with aquatic humus // Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1983.— Vol. 14, № 2.— P. 105–115.
14. *Zinc in the environment. Part 1: Ecological cycling/ J.O. Nriagu, edit.*— New York: Wiley – Interscience publ., 1980.— 453p.
15. *Förstner U., Wittmann G.T.V.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd edn.— Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1983.— 486p.

Інститут гідробіології НАН України, Київ