

УДК 556.531.4:546.28

П.М. Линник, Т.П. Жежеря

## ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ ТА РОЗПОДІЛУ СИЛІЦІЮ МІЖ РІЗНИМИ ФОРМАМИ ЗНАХОДЖЕННЯ В ПОВЕРХНЕВИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ РІЗНОГО ТИПУ

Розглянуто результати досліджень умісту та форм знаходження силіцію у водних об'єктах різного типу. Показано особливості розподілу силіцію між його розчинною і завислою формами залежно від прояву чинників середовища. Установлено, що в більшості з досліджуваних водних об'єктів силіцій мігрує в розчинній формі (78,9-97,5 %), тоді як у річкових системах із підвищеним вмістом мінеральної зависі, навпаки, переважає його зависла форма (66,2-81,5 %). Обговорено особливості вертикального розподілу  $Si_{розч}$  у водній товщі в період формування термоклин і гомотермії. Наведено результати досліджень розподілу  $Si_{зав}$  між абіотичними й біотичними компонентами зависі та  $Si_{розч}$  між його розчинними формами з різним знаком заряду. Установлено, що в досліджуваних водних об'єктах нейтральна фракція домінує серед інших і досягає 93,0-99,0 %  $Si_{розч}$ , а в її складі переважають сполуки з молекулярною масою  $< 0,2$  кДа.

**Ключові слова:** силіцій, розчинна форма, зависла форма, молекулярно-масовий розподіл.

### Вступ

До важливих компонентів хімічного складу природних поверхневих вод, які значною мірою пов'язані з функціонуванням водяних організмів, належать біогенні елементи. У поверхневих водних об'єктах їхня концентрація та співіснуючі форми багато в чому залежать від розвитку та життєдіяльності гідробіонтів, оскільки біогенні елементи визначають інтенсивність розвитку живих організмів, продуктивність водних об'єктів та їхній рівень забруднення.

Силіцій – один із найпоширеніших хімічних елементів у природі та другий (після кисню) у складі літосфери. Однак у вільному стані в природі він не зустрічається, а входить до складу великої кількості силіційумісних мінералів, серед яких – силікати, алюмосилікати, кремнезем та його модифікації (кварц, опал, халцедон, кремій тощо) [7, 11, 19, 13]. Завдяки своєму значному поширенню в складі мінералів і гірських порід, силіцій – постійний компонент природних вод, зокрема поверхневих.

Силіцій – життєво необхідний хімічний елемент для багатьох рослинних організмів, зокрема, діатомових водоростей – важливого компонента трофічних ланцюгів морських і прісноводних екосистем. Діатомові водорості в гідроекосистемах виконують ключову роль у міграції сполук силіцію завдяки засвоєнню й трансформації його розчинної форми в завислу. Діатомові водорості під час фотосинтезу вилучають розчинений

силіцій із водної товщі та накопичують його в складі своїх кремнеземних панцирів. Мігруючи в придонний горизонт, частина цих водоростей відмирає, збагачуючи водну товщу розчинним силіцієм, а частина накопичується в донних відкладах, які надалі можуть бути вторинним джерелом його надходження [4, 20, 22, 23].

Збагачення природних вод розчинним силіцієм відбувається шляхом хімічного та біологічного вивітрювання гірських порід і мінералів, що складають основу підстильної поверхні. Крім того, у результаті часткового чи повного розчинення кремнеземних панцирів відмерлих діатомових водоростей відбувається регенерація розчиненого силіцію.

Вивчення співіснуючих форм елементів у водному середовищі – важлива проблема як для з'ясування їхньої біодоступності й фізіологічної ролі, так і для розуміння основних шляхів міграції, розподілу й накопичення у водних екосистемах. Відомо, що розчинні сполуки силіцію, як і інших хімічних елементів, характеризуються більшою доступністю для живих організмів, зокрема й для діатомових водоростей, ніж завислі форми [21].

Згідно з літературними джерелами, для поверхневих вод характерні розчинна (йонна й молекулярна), зв'язана з розчинними органічними речовинами (РОР), колоїдна (полімерна), адсорбційна і зависла форми силіцію. Розчинну форму представлено, головним чином, нейтраль-

ними молекулами силікатної кислоти ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). Деяку частину розчиненого силіцію можуть складати йони типу  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , поява яких зумовлена зростанням рН водного середовища. Утворенню полімерного (колоїдного) силіцію сприяють зростання його концентрації та зниження температури і рН води. Дрібнодисперсні частинки мінералів і гірських порід, силіційумісні гідробіонти, а також планктонний детрит становлять завислу форму силіцію. Крім того, окремо виділяють адсорбційну форму силіцію, що утворюється внаслідок його адсорбції на поверхні зависі, яка містить катіони алюмінію, феруму, магнію, кальцію тощо [2, 14].

**Мета** нашої роботи – дослідити співіснуючі форми силіцію для з'ясування особливостей його міграції, розподілу й накопичення між абіотичними та біотичними компонентами водних об'єктів різного типу, розуміння його доступності для водяних організмів.

#### Матеріали і методи дослідження

Дослідженнями охоплено верхню (затоки Собаче Гирло і Оболонь, руслова частина поблизу Московського мосту, м. Київ) та середню (у межах м. Ржищів) ділянки Канівського водосховища, р. Тетерів (с. Дениші і с. Перлявка, Житомирська обл.), р. Десна (гирлова ділянка, с. Хотянівка), р. Рось (Середнє Білоцерківське водосховище), р. Серет (сміт Велика Березовиця, Тернопільська обл.), р. Тиса (м. Хуст і смт Солотвино, Закарпатська обл.), р. Гірський Тікич (сміт Буки і с. Чорна Кам'янка, Черкаська обл.), рукави Кілійської дельти Дунаю, р. Прип'ять, а також її праву притоку – р. Цир, озера Вербне та Йорданське (м. Київ, житловий масив Оболонь).

Проби води в досліджуваних водних об'єктах відбирались протягом 2011-2013 рр. з поверхневого (~ 0,5 м) і придонного (~ 0,3-0,5 м від дна) горизонтів у поліетиленові ємкості за допомогою батометра Рутнера або модифікованого батометра-склянки [10]. Крім того, у Канівському водосховищі проби води відбирали також з проміжних (~ 2, 8, 12, 15 м) горизонтів. Завислі речовини відокремлювали від розчинених шляхом мембранної фільтрації свіжовідібраних проб води об'ємом 1,0-1,5 дм<sup>3</sup> з використанням мембранних фільтрів "Synpro" (Чехія, діаметром пор 0,4 мкм) під тиском до 2 атм, що створювався за допомогою установки УК 40-2М.

Уміст завислих речовин знаходили за різницею між масою фільтра із зависсю, висушеного за кімнатної температури до постійної маси, і масою самого фільтра, зваженого перед фільтра-

цією. Якісний аналіз зависі досліджували за допомогою мікроскопа М10 (×280 разів). Видовий склад фітопланктону в її складі визначали згідно з загальнозживаними визначниками прісноводних водоростей [6, 8, 9, 16]. Результати дослідження видового різноманіття фітопланктону, його чисельності та біомаси надано провідним інженером відділу екології водойм Інституту гідробіології НАН України Г. М. Задорожною.

Концентрацію силіцію у воді та в складі зависі, а також у фракціях після розділення на йонообмінних і гель-хроматографічній колонках визначали фотометрично у вигляді відновленої форми силіціймолібденової гетерополексислоти з використанням метол-сульфітної суміші [1, 14].

Концентрацію силіцію в складі завислих речовин визначали після двостадійної обробки: спочатку після "мокрого спалювання" фільтра із зависсю в суміші концентрованих нітратної й сульфатної кислот (кваліфікації х. ч.) і наступної гідротермальної обробки незруйнованої зависі в сталевому автоклаві з тефлоновим тиглем у сильнолужному середовищі протягом 5 год за температури 230° С. Для перевірки запропонованого нами методу двостадійної обробки зависі використовували поширений метод, що полягає в сплавленні зависі із сумішшю натрію карбонату й натрію тетраборату [14].

Можливість знаходження силіцію в складі силіційумісних органічних речовин установлювали за допомогою фотохімічної деструкції РОВ за дії УФ-опроміювання. Для цього фільтрат проби води об'ємом 20,0 см<sup>3</sup> вносили в кварцеву склянку й підкислювали його декількома краплями концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до досягнення рН в межах від 1,0 до 1,5, а потім додавали ще 2-3 краплини 35 %-го розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . УФ-опроміювання здійснювалось протягом 2,5 год за допомогою ртутно-кварцевої лампи ДРТ-1000.

За допомогою методу йонообмінної хроматографії здійснювали розділення сполук силіцію за знаком заряду. З цією метою фільтрат природної води об'ємом 1,0-1,5 дм<sup>3</sup> послідовно пропускали через пластикові колонки, заповнені целюлозними йонітами – діетиламіноетилцелюлозою (ДЕАЕ-целюлозою) і карбоксиметилцелюлозою (КМ-целюлозою). Параметри колонок: висота 80 мм, діаметр 15 мм, висота шару целюлози 35 мм. У результаті розділення отримували три фракції, що відрізняються за знаком заряду: аніонну, катіонну та нейтральну. Швидкість пропускання проби природної води та елюенту становили приблизно 1,0 см<sup>3</sup>/хв. Для десорбції аніонної фракції та одержання її концентрату використовували 0,3 моль/дм<sup>3</sup> розчин  $\text{NaOH}$ , а

катіонної – відповідно 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчин HCl [12]. Нейтральну фракцію додатково концентрували у 8-10 разів виморожуванням, оскільки під час розділення на колонках вона не концентрується. Уміст силіцію в кожній з одержаних фракцій визначали фотометрично після фотохімічного окиснення POP, як описано вище.

Молекулярно-масовий розподіл розчинених сполук силіцію в складі нейтральної та аніонної фракцій досліджували методом гель-хроматографії. Для цього використовували скляну колонку, заповнену TSK-гелем Toyoparl HW-40F (Японія). Параметри колонки: довжина 86 см, діаметр 2,3 см, висота стовпчика гелю 72 см, вільний об'єм колонки ( $V_0$ ) 89 см<sup>3</sup>, установлений за блюдекстраном (молекулярна маса 2000 кДа). Колонку попередньо було відкалібровано за допомогою поліетиленгліколів (ПЕГ), які мають різну молекулярну масу (0,6; 1,0 і 2,0 кДа) та глюкози (0,18 кДа). Концентрація ПЕГ становила 2,0 мг/см<sup>3</sup>, а глюкози – 0,5 мг/см<sup>3</sup>. Вихід зазначених речовин з колонки контролювали визначенням перманганатної окиснюваності кожної з фракцій.

Концентрати нейтральної або аніонної фракцій об'ємом 5,0 см<sup>3</sup> пропускали через колонку з гелем зі швидкістю  $\approx 1,0$  см<sup>3</sup>/хв. Як елюент використовували 0,05 моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>. Після  $V_0$  збирали послідовно 16 фракцій, по 10 см<sup>3</sup> кожна, за допомогою колектора DOMBIFRAC D-002 (Україна). Концентрацію силіцію в кожній з отриманих фракцій знаходили фотометрично.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень показали, що загальна концентрація силіцію ( $Si_{\text{заг}}$ ) у воді досліджуваних водних об'єктів знаходилась у межах від 0,2 до 12,3 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Такий широкий діапазон коливання концентрації силіцію зумовлений, насамперед, різним гідрологічним режимом та гідрохімічними й гідрофізичними характеристиками досліджуваних водних об'єктів. Важливе значення при цьому належить мінералогічному складу підстильної поверхні, що виступає в процесі вивітрювання головним джерелом хімічних компонентів поверхневих вод [18].

#### Співвідношення розчинної ( $Si_{\text{розч}}$ ) та завислої ( $Si_{\text{зав}}$ ) форм силіцію

Розглядаючи співвідношення розчинної та завислої форм силіцію у воді досліджуваних водних об'єктів, можна пересвідчитись, що для більшості з них домінуючою формою міграції є його розчинна форма. Її частка за середніми значеннями становила 78,9-97,5 % від загального

вмісту силіцію. Однак, виняток становлять рукави Кілійської дельти Дунаю та р. Тиса – найбільша ліва притока Дунаю, у воді яких силіцій мігрує переважно в завислій формі, частка якої за середніми значеннями становить 66,2-81,5 % (див. табл. 1).

Крім того, у воді р. Серет в окремо взяті місяці (травень, червень) також було відмічено зростання частки завислого силіцію відповідно до 32,7 і 52,4 % проти 8,3-25,0 %, що характерно для інших місяців. Отже, отримані результати досліджень свідчать про те, що зависла форма силіцію превалює у водах річок, тоді як у водосховищах і озерах, навпаки, переважає його розчинна форма. Це пов'язано, передусім, з тим, що для водотоків характерний підвищений вміст завислих речовин мінеральної природи, а для водойм – зависі органічного походження завдяки інтенсивнішому розвитку в них біоти. Крім того, збільшення вмісту завислого силіцію стає помітнішим у період вегетації фітопланктону, зокрема діатомових водоростей – основного джерела аморфного або біогенного кремнезему в поверхневих природних водах. Зростання абсолютної концентрації та частки завислого силіцію завдяки збільшенню вмісту завислих речовин мінерального походження, тобто каламутності води, чітко прослідковується у воді гирлової ділянки р. Дунай та р. Тиси. Це пов'язано з тим, що вода гирлової ділянки Дунаю в окремі пори року характеризується високими показниками вмісту зависі – від 500 до 1500 мг/дм<sup>3</sup> (у середньому 170 мг/дм<sup>3</sup>). Згідно з [15] за своїм походженням – це на 95-98 % мінеральна завись, до складу якої входить 85 % мулу, 7-10 % глини та 5-8 % дрібнодисперсного піску. Порівняно з іншими досліджуваними водними об'єктами, для р. Тиси також характерні високі показники вмісту завислих речовин, які можуть досягати 506-684 мг/дм<sup>3</sup> [5]. Це зумовлено тим, що р. Тиса – гірська річка, у ній через велику швидкість течії створюються менш сприятливі умови для розвитку фітопланктону, що є основою органічної зависі, та інтенсивніше відбувається механічне руйнування гірських порід. У результаті цього у воду потрапляють мінеральні частинки, зокрема й силіційумісні, які й становлять мінеральну частину завислих речовин. Отже, високі концентрації завислого силіцію властиві водним об'єктам, в яких домінує завись мінерального походження.

Силіцій – це біогенний елемент, особлива роль якого проявляється в розвитку та життєдіяльності діатомових водоростей, які безпосередньо морфологічно й функціонально пов'язані з цим хімічним елементом [24, 25]. У поверхне-

Таблиця 1

Уміст силіцію та його розчинної та завислої форм у воді деяких водних об'єктів

Об'єкти дослідження	Горизонти	$Si_{зд}^*$ мг/дм <sup>3</sup>	$Si_{розч}$		$Si_{зав}$	
			мг/дм <sup>3</sup>	%	мг/дм <sup>3</sup>	%
Канівське водосховище, верхня ділянка	пов.	$\frac{1,2-7,0}{4,1}$	$\frac{1,0-6,9}{3,8}$	92,7	$\frac{0,04-1,0}{0,3}$	7,3
	дно	$\frac{2,7-7,1}{4,7}$	$\frac{2,4-6,6}{4,3}$	91,5	$\frac{0,1-1,2}{0,4}$	8,5
Канівське водосховище, м. Ржищів	пов.	$\frac{3,6-6,9}{5,4}$	$\frac{3,0-6,8}{5,0}$	92,6	$\frac{0,1-1,0}{0,4}$	7,4
	дно	$\frac{4,8-7,9}{6,4}$	$\frac{3,7-7,9}{5,8}$	90,6	$\frac{0,04-1,1}{0,6}$	9,4
р. Тетерів	пов.	$\frac{1,6-7,5}{4,0}$	$\frac{1,5-7,4}{3,8}$	95,0	$\frac{0,04-0,9}{0,2}$	5,0
	дно	$\frac{1,6-6,7}{4,3}$	$\frac{1,4-6,5}{3,9}$	90,7	$\frac{0,2-0,9}{0,4}$	9,3
р. Десна (гирло)	пов.	$\frac{6,7-9,3}{7,6}$	$\frac{4,7-8,8}{6,5}$	85,5	$\frac{0,1-2,0}{1,1}$	14,5
р. Рось (м. Біла Церква)	пов.	$\frac{1,3-5,4}{3,4}$	$\frac{0,8-5,3}{3,1}$	91,2	$\frac{0,1-0,5}{0,3}$	8,8
р. Серет	пов.	$\frac{3,0-8,2}{5,7}$	$\frac{1,9-6,4}{4,5}$	78,9	$\frac{0,3-4,3}{1,2}$	21,1
р. Гірський Тікич	пов.	$\frac{2,3-7,6}{5,3}$	$\frac{1,5-7,1}{4,4}$	83,0	$\frac{0,2-2,7}{0,9}$	17,0
р. Тиса	пов.	$\frac{4,1-12,3}{7,4}$	$\frac{2,4-2,7}{2,5}$	33,8	$\frac{1,7-9,6}{4,9}$	66,2
рукави Кілійської дельти Дунаю	пов.	$\frac{4,9-7,6}{6,5}$	$\frac{1,0-1,4}{1,2}$	18,5	$\frac{3,9-6,3}{5,3}$	81,5
р. Прип'ять	пов.	$\frac{1,4-6,3}{3,9}$	$\frac{1,4-5,9}{3,7}$	94,9	$\frac{0,0-2,3}{0,2}$	5,1
р. Цир	пов.	$\frac{2,9-5,6}{4,0}$	$\frac{2,9-5,3}{3,9}$	97,5	$\frac{0,03-0,3}{0,1}$	2,5
оз. Вербне (м. Київ)	пов.	$\frac{0,2-3,9}{1,9}$	$\frac{0,0-3,8}{1,7}$	89,5	$\frac{0,1-0,3}{0,2}$	10,5
	дно	$\frac{2,6-4,0}{3,4}$	$\frac{2,1-3,8}{3,1}$	91,2	$\frac{0,04-0,9}{0,3}$	8,8
оз. Йорданське (м. Київ)	пов.	$\frac{0,2-5,6}{3,2}$	$\frac{0,0-5,4}{3,0}$	93,7	$\frac{0,1-0,4}{0,2}$	6,3
	дно	$\frac{4,0-6,0}{5,1}$	$\frac{3,6-5,7}{4,6}$	90,2	$\frac{0,1-1,1}{0,5}$	9,8

вих водних об'єктах завдяки сезонності в розвитку цих гідробіонтів спостерігаються значні коливання протягом року концентрації не лише загального силіцію, але і його форм знаходження – розчинної та завислої (рис. 1).

Щодо розчинної форми силіцію, то слід зауважити, що помітне зменшення вмісту  $Si_{розч}$  зазвичай спостерігається навесні. Так, протягом досліджуваного нами періоду найменші його концентрації було виявлено у воді озер Вербне та Йорданське в квітні 2012 р. У цих водоймах концентрація  $Si_{розч}$  в поверхневому горизонті знижувалась до аналітичного нуля. Зростання вмісту  $Si_{розч}$  спостерігалось вже в кінці літа та восени, а максимальні значення досягались узимку. Такі сезонні зміни пов'язані, насамперед, із особливостями розвитку та функціонування у водних екосистемах діатомових водоростей – основних організмів-накопичувачів і споживачів силіцію. Так, весною, а інколи навіть і восени, в період їхньої вегетації спостерігається зниження концентрації  $Si_{розч}$ , а в зимовий період, навпаки, її зростання. Підтвердженням цьому є взаємозв'язок між концентрацією  $Si_{розч}$  і біомасою діатомових водоростей: зростання їхньої біомаси викликає зниження концентрації  $Si_{розч}$  і навпаки (рис. 2).

Аналізуючи результати визначення концентрації  $Si_{розч}$ ,  $Si_{зав}$  і біомаси діатомових водоростей у воді досліджуваних водних об'єктів, можна помітити їхні закономірні сезонні зміни. Це, передусім, підтверджує участь біотичної складової водних екосистем, зокрема, діатомових водорос-

тями розвитку та функціонування у водних екосистемах діатомових водоростей – основних організмів-накопичувачів і споживачів силіцію. Так, весною, а інколи навіть і восени, в період їхньої вегетації спостерігається зниження концентрації  $Si_{розч}$ , а в зимовий період, навпаки, її зростання. Підтвердженням цьому є взаємозв'язок між концентрацією  $Si_{розч}$  і біомасою діатомових водоростей: зростання їхньої біомаси викликає зниження концентрації  $Si_{розч}$  і навпаки (рис. 2).

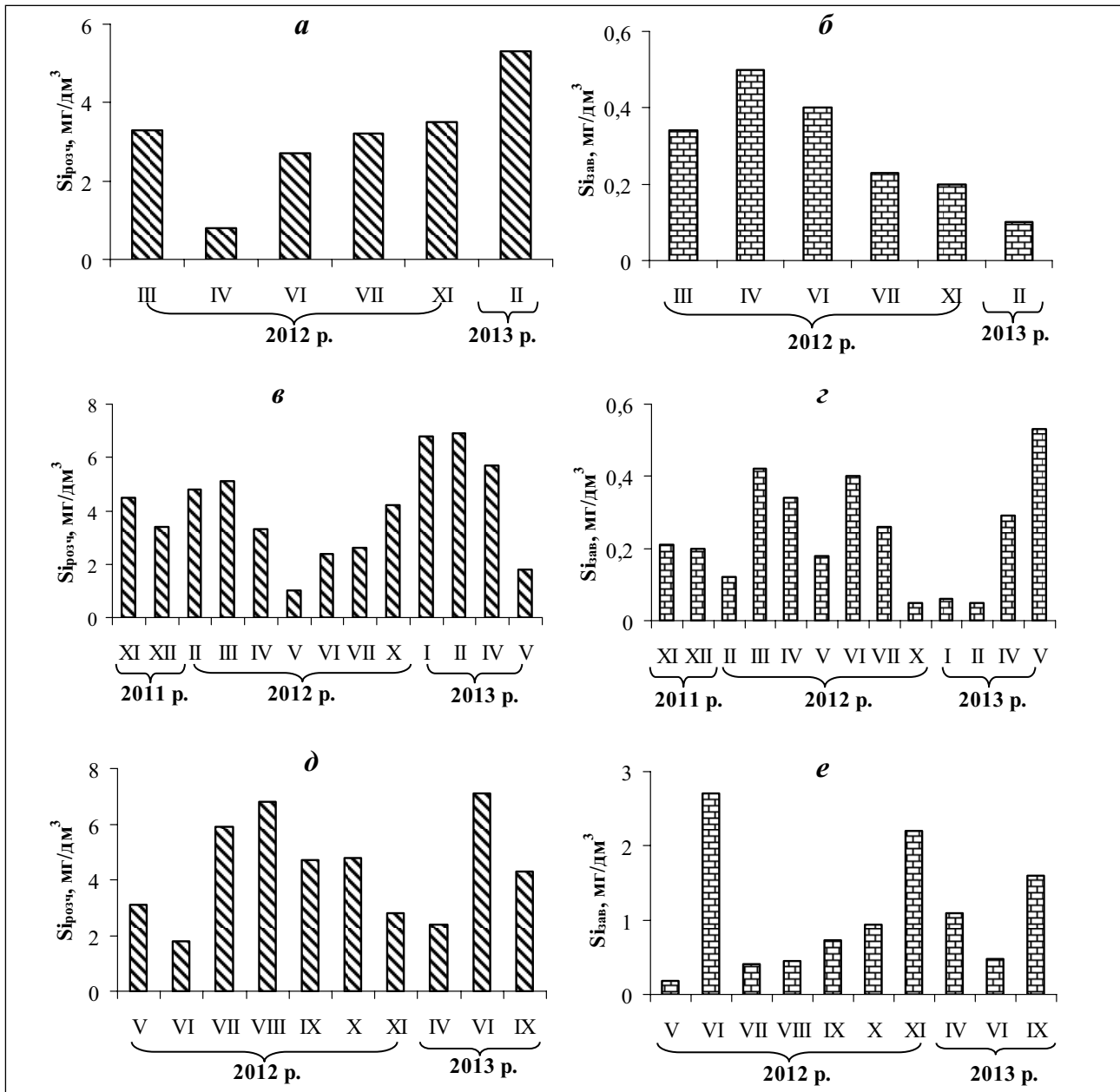


Рис. 1. Сезонні зміни  $Si_{розч}$  (а, в, д) і  $Si_{зав}$  (б, г, е) у воді Середнього Білоцерківського (а, б) і Канівського (в, г) водосховищ та р. Гірський Тікич (д, е). Місяці – римськими цифрами

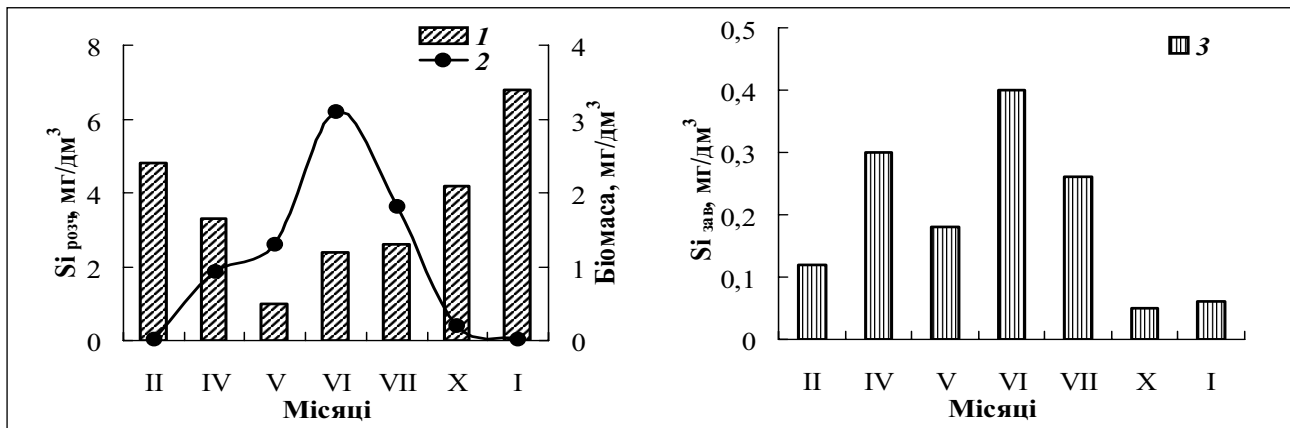


Рис. 2. Сезонні зміни концентрації  $Si_{розч}$  (1), біомаси діатомових водоростей (2) та вмісту  $Si_{зав}$  (3) у воді Канівського водосховища (затока Оболонь), II–X – 2012 р., I – 2013 р.)

тей у трансформації співіснуючих форм силіцію та їхніх сезонних змінах.

У воді досліджуваних водних об'єктів співвідношення розчинної та завислої форм силіцію протягом року зазнає змін, а саме: під час зменшення як абсолютного, так і відносного вмісту  $Si_{розч}$  спостерігається майже одночасне зростання концентрації його завислої форми. Наприклад, для більшості водних об'єктів у весняно-літній період відмічено збільшення частки  $Si_{зав}$  за середніми значеннями від 8 до 30 %  $Si_{зар}$ . У той же час, в інші сезони року його відносний уміст не перевищував 1-9 %  $Si_{зар}$ . Крім того, у воді р. Гірський Тікич також і восени було відмічено зменшення концентрації  $Si_{розч}$  та зростання відносного вмісту його завислої форми до 23%  $Si_{зар}$ . Це, очевидно, пов'язано з другим піком розвитку діатомового фітопланктону, який вилучає  $Si_{розч}$  із водної товщі та трансформує його в завислу форму.

*Особливості розподілу силіцію серед абіотичних і біотичних компонентів зависі*

Як відомо, до складу зависі можуть входити силіційумісні частинки мінеральної природи (силікати, алюмосилікати, кварц тощо) і завислі речовини біогенного походження, основну частину яких становлять діатомові водорості. Завислий

силіцій, що входить до складу силіційумісних організмів, називається біогенним або аморфним і складається із гідрогелю опала [3]. Тому важливо було оцінити розподіл силіцію серед складових частин зависі залежно від їхнього походження та з'ясувати роль біотичного компонента зависі в міграції та трансформації його співіснуючих форм.

Ураховуючи загальну концентрацію  $Si_{зав}$  і біомасу діатомових водоростей, що входять до складу зависі, а також вологість біомаси та вміст  $SiO_2$  в сухому залишку після його спалювання, було проведено розрахунки вмісту силіцію в складі діатомових водоростей ( $Si_{біог}$ ) та силіційумісних мінералів ( $Si_{мін}$ ) [4, 17].

Результати досліджень показали, що співвідношення між абіотичною складовою, тобто мінеральним і біотичним компонентом – біогенним силіцієм характеризується чітко вираженими сезонними змінами, які збігаються з розвитком діатомових водоростей. Максимальний уміст  $Si_{біог}$  відмічався в період вегетації цих гідробіонтів (42-45 %), тоді як узимку знижувався до мінімальних значень (1-2 %), що підтверджує важливу роль біотичної складової водних екосистем у розподілі й міграції силіцію (рис. 3).

Як показали результати досліджень, які сто-

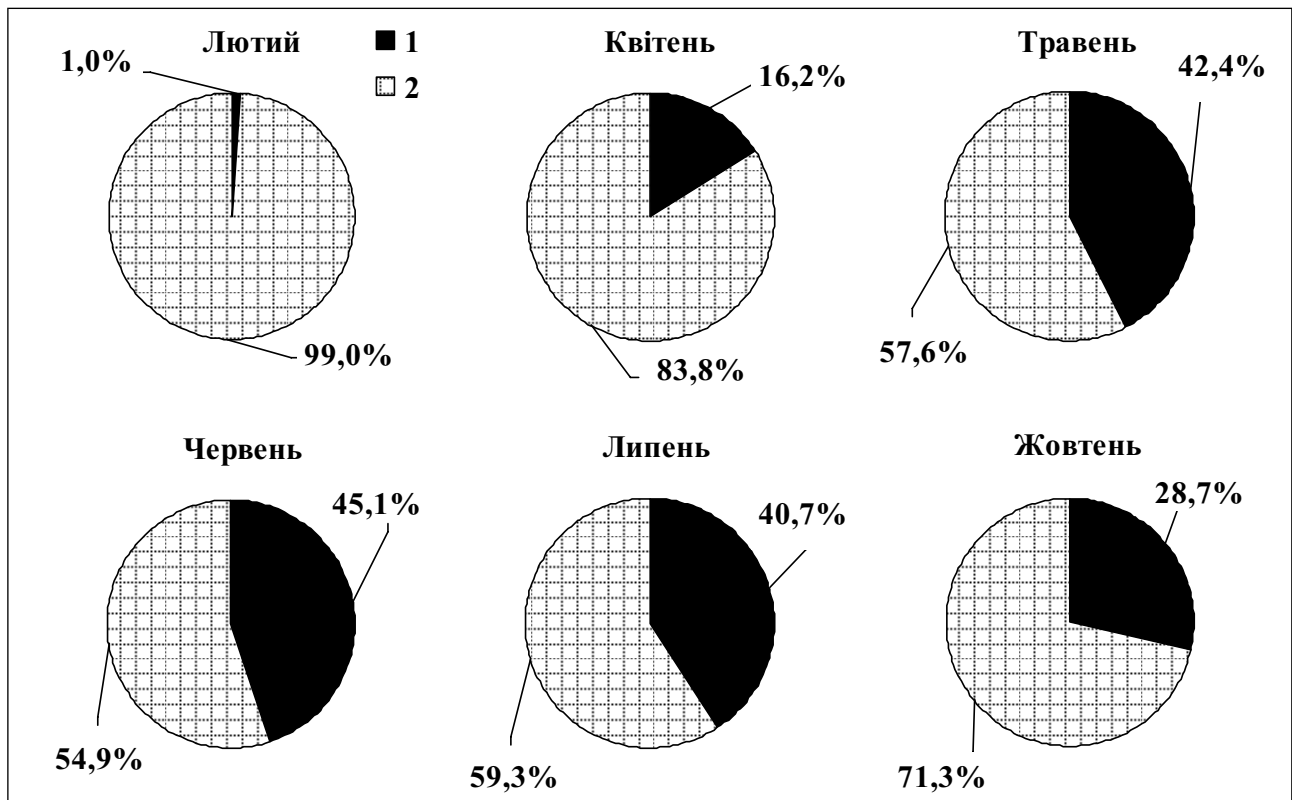


Рис. 3. Частка біогенного (1) й мінерального (2) силіцію в складі зависі Канівського водосховища (затока Оболонь, 2012 р.), %  $Si_{зав}$

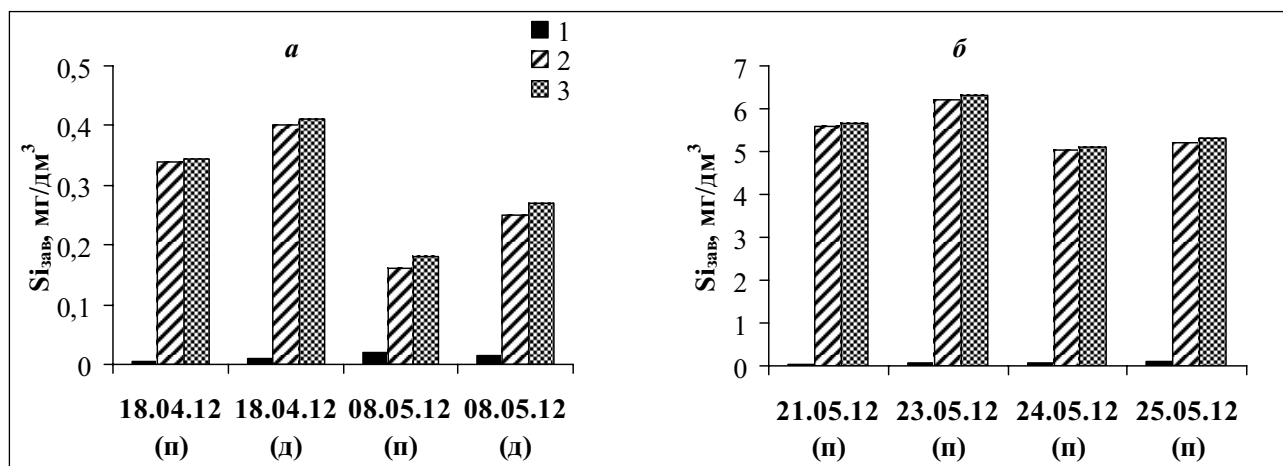


Рис. 4. Величини концентрації  $Si_{zav}$  у воді Канівського водосховища (а) і рукавів Кілійської дельти Дунаю (б) залежно від способу пробпідготовки зависі для визначення в ній умісту силіцію: 1 – після “мокрого спалювання”; 2 – після гідротермальної обробки завислих речовин; 3 – загальний уміст  $Si_{zav}$  після використання обох методів; п, д – поверхневий і придонний горизонти відповідно

суються вмісту силіцію в складі зависі, застосування лише методу “мокрого спалювання” для руйнування зависі не забезпечує повного його вилучення з її складу. Свідченням цьому є величини концентрації силіцію, одержані після використання зазначеного методу та гідротермальної обробки (рис. 4). Необхідність двостадійної обробки зависі – важливий методичний аспект, зумовлений передусім тим, що під час “мокрого спалювання” зависі вивільняється незначна кількість силіцію, який адсорбований на зависі або ж уходить до її органічної складової, тоді як мінеральні частинки та панцирі діатомових водоростей практично не зазнають руйнування в кислому середовищі. Саме тоді під час гідротермальної обробки зависі відбувається руйнування силіційумісних мінералів і силіційумісних решток гідробіонтів, серед яких переважають стулки кремеземних панцирів діатомових водоростей. Отже, гідротермальна обробка завислих речовин забезпечує повне вилучення силіцію з їхнього складу.

*Особливості вертикального розподілу концентрації  $Si_{розч}$  у водній товщі*

На підставі результатів проведених натурних досліджень можна відмітити, що здебільшого у придонному горизонті досліджуваних водних об’єктів спостерігаються вищі концентрації

$Si_{розч}$  порівняно з поверхневим. Так, для верхньої ділянки Канівського водосховища (затока Оболонь) протягом травня-липня 2012 р. було виявлено температурну стратифікацію із суттєвим зниженням температури води від поверхні до дна, тоді як концентрація  $Si_{розч}$ , навпаки, зростала (рис. 5, а і б). Крім того, було відмічено

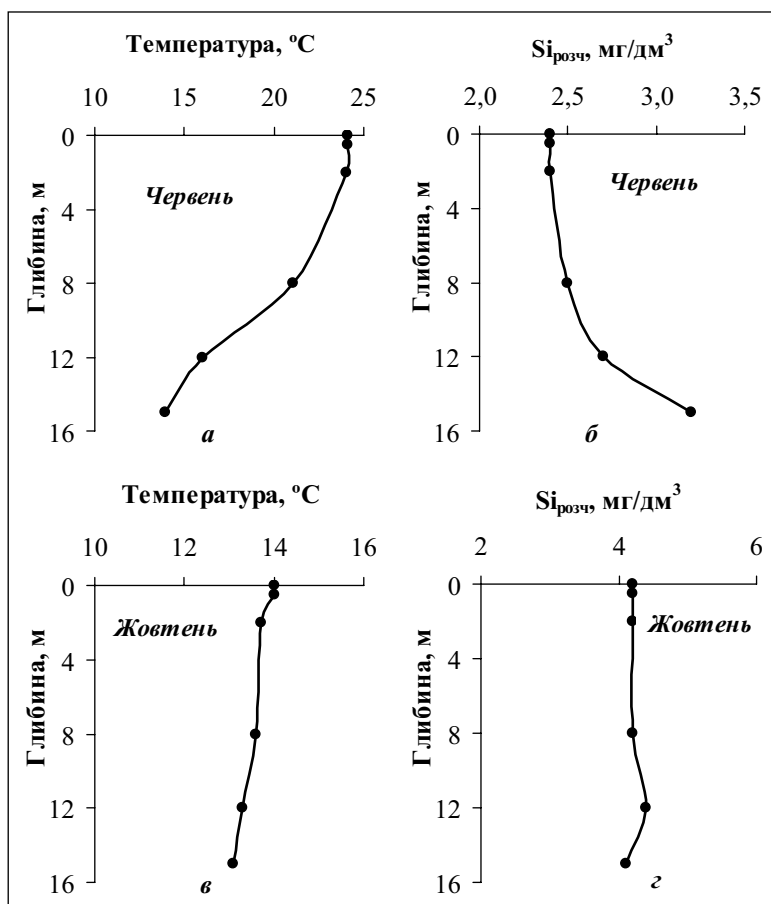


Рис. 5. Зміна температури та концентрації  $Si_{розч}$  з глибиною в період формування термокліну (а, б) і гомотермії (в, г) у воді Канівського водосховища (затока Оболонь) протягом 2012 р.

температурний стрибок на глибині між 8 і 10 м. Отже, відсутність вертикального перемішування водних мас у цей період сприяла пошаровому розподілу концентрації  $Si_{розч}$  та її закономірному збільшенню в напрямку поверхня – дно.

У ті періоди року, коли спостерігається гомотермія та відбувається перемішування водних мас, закономірного вертикального розподілу концентрації  $Si_{розч}$  не спостерігалось (рис. 5, в і з).

*Розподіл силіцію серед його розчинних сполук з різним знаком заряду*

Згідно з результатами досліджень щодо розподілу розчинних сполук силіцію за знаком за-

ряду встановлено, що більша частина  $Si_{розч}$  знаходилася в складі сполук нейтральної фракції. Їхня частка становила 93-99 % (табл. 2). Насамперед, у складі нейтральної фракції розчинений силіцій на 90-99% знаходився у вигляді низькомолекулярних сполук, молекулярна маса яких не перевищувала 0,2 кДа (рис. 6 а). Це свідчить про те, що у воді досліджуваних водних об'єктів силіцій мігрує у вигляді мономерно-димерної форми силікатної кислоти, яка має нейтральний знак заряду.

Одночасно було виявлено незначну частину  $Si_{розч}$ , який уходить до складу аніонної фракції – 1,0-6,0 % (див. табл. 2). З одного боку, це може

Таблиця 2

Співвідношення сполук  $Si_{розч}$  з різним знаком заряду в досліджуваних водних об'єктах

Об'єкти дослідження	Загальний уміст $Si_{розч}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Частка $Si_{розч}$ у складі різних фракцій, %		
		Аніонна	Катіонна	Нейтральна
Канівське водосховище	1,0–7,0 4,2	1,1–5,3 2,5	0,1–0,9 0,4	94,4–98,8 97,1
р. Тетерів	1,5–7,4 4,0	1,0–4,9 2,3	0–0,4 0,2	94,8–98,9 97,5
р. Десна	4,7–8,8 6,5	1,0–1,6 1,3	0–0,5 0,2	98,2–99,0 98,5
р. Гірський Тікич	1,8–6,8 4,3	1,3–3,0 2,0	0–0,4 0,1	96,8–98,7 97,9
оз. Вербне	0–3,8 2,4	1,1–6,0 3,1	0,1–1,0 0,4	93,0–98,8 96,5
оз. Йорданське	0–5,7 3,8	1,0–3,1 1,8	0,2–0,3 0,2	96,6–98,7 98,0
р. Дунай (Кілійський рукав)	1,4	3,9	0,5	95,6
р. Прип'ять	5,2	2,8	0,6	96,6
р. Цир	5,3	2,4	0,4	97,2

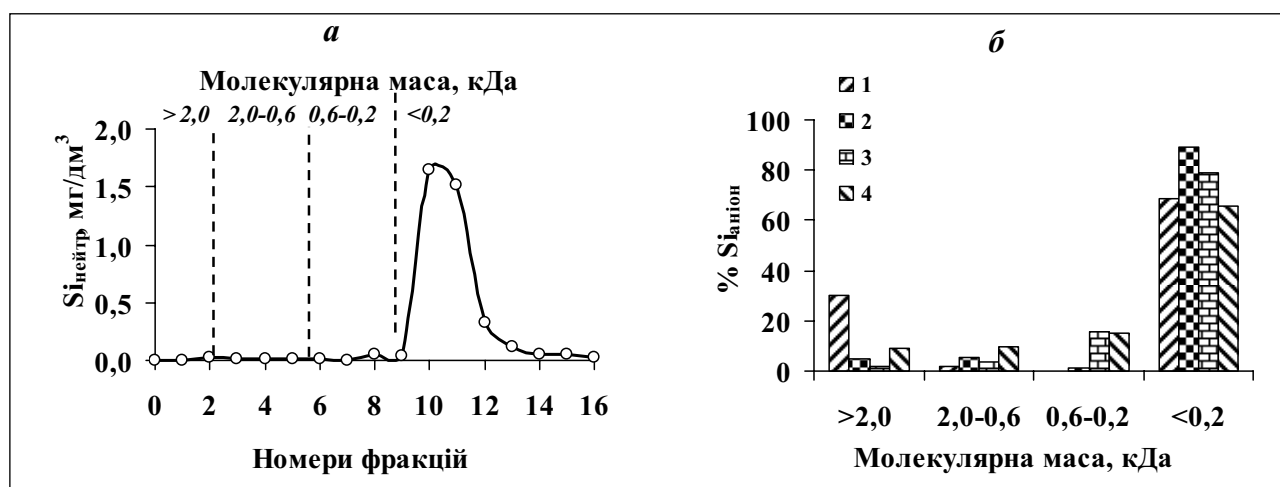


Рис. 6. Гель-хроматограма розподілу сполук силіцію в нейтральній фракції (а) та молекулярно-масовий розподіл сполук силіцію в аніонній фракції (б) у воді р. Тетерів (Денишівське водосховище): 1, 2, 3, 4 – березень, квітень, червень і жовтень 2012 р. відповідно



бути силікатна кислота у вигляді аніона  $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ , а з іншого – силіційорганічні сполуки. За результатами досліджень можна припустити, що сполуки силіцію в складі аніонної фракції, які мають молекулярну масу  $< 0,2$  кДа – це, очевидно, і є аніони  $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ , а сполуки з молекулярною масою  $> 0,2$  кДа, ймовірно, можуть бути саме силіційорганічними (рис. 6 б). Однак їхня частка в загальному балансі  $\text{Si}_{\text{розч}}$  надзвичайно низька.

Згідно з [14], збільшення частки силікат-аніонів у складі розчинної форми силіцію відбувається в ході зростання рН водного середовища, що було також виявлено й нами. Так, у воді оз. Вербного за рН 9,6 відмічено зростання частки розчинних сполук силіцію аніонної фракції до 6,0 %, тоді як за значень рН 7,5-8,2 вона становила лише 1,1-2,0 %.

### Висновки

Отже, за результатами досліджень щодо динаміки вмісту і співіснуючих форм силіцію у водних об'єктах різного типу встановлено, що загальна його концентрація знаходиться в широкому діапазоні величин і змінюється від 0,2 до 12,3 мг/дм<sup>3</sup>. Для більшості водних об'єктів домінуючою формою міграції силіцію виявилась розчинна. Превалювання завислої форми силіцію характерне для водних об'єктів з високим вмістом зависі мінерального походження. Таку закономірність було виявлено для рукавів Кілійської дельти Дунаю та р. Тиси – найбільшої лівої його притоки. Збільшення концентрації завислого силіцію можливе також і завдяки організмам, що здатні його накопичувати в собі в період свого розвитку. Насамперед, це стосується діатомових водоростей, які зумовлюють зростання  $\text{Si}_{\text{біог}}$  у період своєї вегетації, що було виявлено нами на підставі результатів натурних досліджень. Засвоєння силіцію діатомовими водоростями зумовлює сезонні коливання концентрації як загального силіцію, так і його розчинної та завислої форм.

На прикладі верхньої ділянки Канівського водосховища (затока Оболонь) виявлено вплив температурної стратифікації та гомотермії на вертикальний розподіл розчиненого силіцію у водній товщі.

У воді досліджуваних водних об'єктів розчинений силіцій було виявлено переважно в складі нейтральної фракції. Її частка становила 93-99 % і була представлена мономерно-димерною формою силікатної кислоти.

\* \*

1. Аналітична хімія поверхневих вод / [Набиванець Б. Й., Осадчий В. І., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б.] – К.: Наук. думка, 2007. – 455 с.
2. Варшал Г. М. О формах кремнекислоти и методах их определения в природных водах / Г. М. Варшал, Л. В. Драчева, Н. С. Замокина // Химический анализ морских осадков: сб. статей. – М.: Наука. – 1980. – С. 156-168.
3. Витюк Д. М. Взвешенное вещество и его биогенные компоненты / Д. М. Витюк. – К.: Наук. думка, 1983. – 208 с.
4. Воронков М. Г. Кремний и жизнь / М. Г. Воронков, Г. И. Зелман, Э. Я. Лукевиц. – Рига: Зинатне, 1978. – 588 с.
5. Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу / [Осадчий В. І., Набиванець Б. Й., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б.]. – К.: Ніка-Центр, 2008. – 656 с.
6. Дедусенко-Шеголева Н. Т. Зеленые водоросли, класс вольвоксовые – Chlorophyta / Н. Т. Дедусенко-Шеголева, А. М. Матвиенко, Л. А. Шкорбатов // Определитель пресноводных водорослей СССР. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – Вып. 8. – 231 с.
7. Дэна Дж. Д. Система минералогии / Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна, К. Фрондель. М.: Мир, 1966. – Т. 3. – 432 с.
8. Кондратьева Н. В. Синьозелені водорості – Суапорфута / Н. В. Кондратьева, О. В. Коваленко, Л. П. Приходькова // Визначник прісноводних водоростей Української РСР. – К.: Наук. думка, 1984. – Т. 1, Ч. 1. – 388 с.
9. Кондратьева Н. В. Синьозелені водорості – Суапорфута / Н. В. Кондратьева // Визначник прісноводних водоростей Української РСР. – К.: Наук. думка, 1968. – Т. 1, Ч. 2. – 524 с.
10. Пат. 75995 Україна, МПК<sup>SI</sup> (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка / Жежеря В. А.; винахідник Жежеря В. А., власник Інститут гідробіології НАН України. – № у 2012 05246; заяв. 27.04.124; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
11. Перельман А. И. Геохимия / А. И. Перельман. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
12. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод / [И. С. Сироткина, Г. М. Варшал, Ю. О. Лурье, Н. П. Степанова] // Журн. анал. химии. – 1974. – Т. 29, Вып. 8. – С. 1626-1631.
13. Рохов Е. Д. Мир кремния / Е. Д. Рохов: пер. с англ. / [под ред. М. В. Соболевского]. – М.: Химия, 1990. – 149 с.
14. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова – Л.: Гидрометеиздат. – 1977. – 541 с.
15. Тимченко В. М. Гидрологические факторы формирования гидробиологического режима Дуная и лиманов Северо-Западного Причерноморья / В. М. Тимченко // Гидробиология Дуная и лиманов Северо-Западного Причерноморья. – К.: Наук. думка, 1986. – С. 3-19.
16. Топачевський О. В. Діатомові водорості – Vacillariophyta (Diatomeae) / О. В. Топачевський, О. П. Оксіюк // Визначник прісноводних водоростей Української РСР. – К.: Вид-во АН УРСР, 1960. – Т. XI. – 412 с.

17. Федоров В.Д. О методах изучения фитопланктона и его активности / В.Д. Федоров. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 168 с.
18. Хендерсон П. Неорганическая геохимия: Пер. с англ. / П. Хендерсон. — М.: Мир, 1985. — 339 с.
19. Химическая энциклопедия: в 5 т. / [под ред. И. Л. Кнунянца]. — М.: Изд-во “Советская энциклопедия”, 1990. — Т. 2. — 1334 с.
20. Conley D. J. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget / D. J. Conley // *Limnology and Oceanography*. — 1997. — Vol. 42(4). — P. 774-777.
21. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / Robards K.S, McKelvie I. D., Benson R. L. at al. // *Analytica Chimica Acta*. — 1994 — Vol. 287. — P. 147-190.
22. Gilpin L. C. The influence of changes in nitrogen: silicon ratios on diatom growth dynamics / L. C. Gilpin., K. Davidson, E. Roberts // *Journal of Sea Research*. — 2004. — Vol. 51. — P. 21-35.
23. House W. A. Dissolution of silica and the development of concentration profiles in freshwater sediments / W. A. House, F. H. Denison, M. S. Warwick, B. V. Zhmud // *Applied Geochemistry*. — 2000. — Vol. 15. — P. 425-438.
24. Martin-Jezequel V. Silicon metabolism in diatoms: implications for growth / V. Martin-Jezequel, M. Hildebrand, M. A. Brzezinski // *J. Phycol.* — 2000. — Vol. 36. — P. 821-840.
25. Werner D. The biology of diatoms / D. Werner. — Berkeley, CA: University of California Press, 1977.

*Інститут гідробіології НАН України, Київ*

Линник П.Н., Жежеря Т.П.

Linnik P.N., Zhezherya T.P.

**Особенности миграции и распределения кремния среди различных форм нахождения в поверхностных водных объектах разного типа**

**Peculiarities of silicon migration and distribution among its different forms of existence in surface water bodies of different type**

*Рассмотрены результаты исследований содержания и форм нахождения кремния в водных объектах разного типа. Показаны особенности распределения кремния среди его растворенной и взвешенной форм в зависимости от проявления факторов среды. Установлено, что в большинстве исследованных водных объектов кремний мигрирует в растворенной форме (78,9-97,5 %), тогда как в речных системах с повышенным содержанием минеральной взвеси, наоборот, доминирует его взвешенная форма (66,2-81,5 %). Обсуждены особенности вертикального распределения  $Si_{раств}$  в водной толще в период формирования термоклина и гомотермии. Приведены результаты исследований распределения  $Si_{взв}$  среди абиотических и биотических компонентов взвеси и  $Si_{раств}$  среди его растворенных форм с различным знаком заряда. Установлено, что в исследуемых водных объектах нейтральная фракция доминирует среди других и достигает 93,0-99,0 %  $Si_{раств}$ , а в ее составе преобладают соединения с молекулярной массой < 0,2 кДа.*

*The results of studies of the content and silicon speciation in the different type water bodies are considered. The distribution of silicon between its dissolved and suspended forms was shown. It is established that silicon migrates mainly in the dissolved form (78,9-97,5 % of its total concentration) in the majority of water bodies, where as for river systems with a high content of mineral suspended matter, conversely, the suspended silicon is dominated (66,2-81,5 % of its total concentration). The features of the vertical distribution of the dissolved silicon in the water in the period of the thermocline formation and homothermy are discussed. The results of studies of the suspended silicon distribution between abiotic and biotic components of the suspended matter and the dissolved silicon distribution between its dissolved forms with different sign of the charge are given. It is established that neutral fraction is dominated among dissolved silicon forms with different sign of the charge and its relative content is 93,0-99,0 % of  $Si_{dissolv}$ . In the composition of the neutral fraction the compounds with molecular weight < 0,2 kDa are dominated.*

**Ключевые слова:** кремний; растворенная форма; взвешенная форма; молекулярно-массовое распределение.

**Keywords:** silicon; dissolved form; suspended form; molecular-weight distribution.