

УДК [556.114:546.72]:556.5

П. Н. Линник<sup>1</sup>, В. А. Жежеря<sup>1</sup>, Р. П. Линник<sup>2</sup>**ЖЕЛЕЗО В ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ  
УКРАИНЫ: СОДЕРЖАНИЕ, ОСОБЕННОСТИ  
МИГРАЦИИ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ**

Приведены результаты многолетних исследований железа в поверхностных водных объектах разного типа (водохранилища Днепроовского каскада, реки Дунай (Килийская дельта), Десна, бассейна Припяти, Южный Буг, Рось, Горный Тикич, Серет и созданные на них водохранилища, некоторые озера Шацкой группы, водоемы в пределах г. Киева). Преимущественное нахождение этого металла в составе взвешенных веществ (61,4—97,3% Fe<sub>общ</sub>) характерно для речных вод. В рукавах Килийской дельты Дуная железо мигрирует главным образом во взвешенном состоянии, что обусловлено высокими показателями содержания минеральных взвешенных веществ. Доминирование взвешенной формы железа установлено также для некоторых малых водоемов г. Киева вследствие интенсивного развития в них фитопланктона. В водохранилищах Днепроовского каскада железо находится большей частью в растворенной форме, что обусловлено его связыванием в комплексы с органическими веществами. Степень комплексобразования железа в исследованных водных объектах достигает 89—97% Fe<sub>раств</sub>. В поверхностных водах с высокой цветностью (реки бассейна Припяти, верхние водохранилища Днепроовского каскада) определяющую роль в связывании железа играют гумусовые вещества. В малых водоемах существенная часть Fe<sub>раств</sub> выявлена в составе нейтральных комплексов с углеводами. Обсуждаются также результаты исследований молекулярно-массового распределения анионных и нейтральных комплексных соединений железа.

**Ключевые слова:** железо, водные объекты разного типа, формы миграции, комплексные соединения, молекулярно-массовое распределение.

Железо относится к числу распространенных химических элементов. Его содержание в земной коре составляет по разным оценкам от 4,2 до 4,7% [10, 16]. Соответственно, по распространенности железо занимает второе место среди металлов и четвертое — среди химических элементов (после кислорода, кремния и алюминия). Железо ходит в состав многочисленных минералов, из них около 600 — это его собственные минералы и примерно 300 содержат его в виде примесей. В значительных количествах железо содержится в силикатных, фосфатных, сульфатных и гидросульфатных, арсенатных и других группах минералов. К наиболее распространенным минералам относятся магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, лимонит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и пирит, или железный колчедан, FeS<sub>2</sub> [7, 10].

© П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник, 2018

Высокий кларк железа обуславливает его неперенное нахождение в природных водах. К основным источникам его поступления в поверхностные водные объекты относятся выщелачивание горных пород и минералов, грунтовые воды, а также промышленные и сельскохозяйственные сточные воды [10]. Концентрация железа в составе промышленных сточных вод может составлять от 0,1 мг/дм<sup>3</sup> до 7,0 г/дм<sup>3</sup>. Максимальные концентрации характерны для сточных вод горнорудных предприятий, а также предприятий по производству титана, магния, олова, никеля и других металлов. В бытовых сточных водах содержание железа достигает 0,8 мг/дм<sup>3</sup> [7].

Относительное содержание железа в почвах как одним из источников его поступления в поверхностные воды находится в пределах 0,5—5,0%. Подвижность железа в почвах зависит от растворимости аморфных гидроксидов Fe(III) и Fe(II). В почвенном растворе концентрация железа при нейтральных значениях рН не превышает 30—550 мкг/дм<sup>3</sup>, тогда как в кислой среде она может достигать 2 мг/дм<sup>3</sup> [7, 9].

В твердой фазе донных отложений водных объектов железо входит в состав минеральных частиц. Среди минералов следует отметить сидерит FeCO<sub>3</sub>, гетит FeOOH, гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, пирит FeS<sub>2</sub>. Последний образуется за счет трансформации аморфного FeS при взаимодействии детритного Fe с H<sub>2</sub>S. Магнетит со структурой, содержащей Fe(II) и Fe(III), образуется в донных отложениях путем восстановления Fe(III) или окисления Fe(II) с участием бактерий, а также окисления Fe(II) в сидерите, альмандине, глауконите. До недавнего времени считалось, что в донных отложениях наиболее чувствительно к изменениям окислительно-восстановительного потенциала (Eh) лишь аморфное железо. Однако позже было установлено, что к этим изменениям чувствительно также железо, адсорбированное глинистыми минералами. В поровом растворе донных отложений концентрация железа находится в довольно широких пределах — от 0,06 до 336,0 мг/дм<sup>3</sup>. Высокие показатели содержания характерны, как правило, для водных объектов с кислой реакцией водной среды [12].

Железо — один из важных биогенных элементов, необходимых для развития и жизнедеятельности гидробионтов, так как входит в состав молекул порфиринов и белков, которые участвуют в транспорте кислорода. Оно содержится также в составе ферментов, ответственных за окислительно-восстановительные реакции в живом организме [53]. Это важнейший химический элемент для водорослей, высших водных растений и многих других представителей гидробионтов [39, 53]. В природных поверхностных водах железо оказывает существенное влияние на цикл и биодоступность многих химических элементов, в частности фосфора и металлов-микроэлементов [36]. Дефицит железа в воде или же снижение его биодоступности вследствие комплексообразования приводят к угнетению развития фитопланктона [10, 22, 30, 39—41, 51].

В поверхностных водных объектах концентрация железа варьирует в широком диапазоне величин и зависит от множества факторов. В речных водах содержание железа находится в пределах 10—1400 мкг/дм<sup>3</sup>, тогда как в морской воде оно намного ниже — 0,06—44,0 мкг/дм<sup>3</sup> [46]. В водоемах с

болотным питанием, а также в поровых растворах донных отложений концентрация железа составляет от нескольких миллиграммов до десятков миллиграммов в 1 дм<sup>3</sup> (максимальные значения — от 17,5 до 85,0 мг/дм<sup>3</sup>) [31, 54]. Содержание железа в поверхностных водах повышается с увеличением концентрации РОВ не только за счет комплексообразования, но и стабилизации коллоидных частиц гидроксидов Fe(III) вследствие адсорбции на их поверхности органических соединений [49].

Повышенное содержание железа в воде значительно ухудшает ее органолептические свойства, придавая ей неприятный металлический привкус [53]. Такая вода становится малоприспособленной для использования в технических целях. Предельно допустимая концентрация (ПДК) железа для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,3 мг Fe(III)/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности — органолептический), а для водоемов, используемых в рыбохозяйственных целях — 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [1]. ПДК Fe(II) для упомянутых водоемов намного ниже — 0,005 мг/дм<sup>3</sup> [2]. В странах Европейского Союза ПДК железа в питьевой воде не должна превышать 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, а в США и Канаде — 0,3 мг/дм<sup>3</sup> [46].

Считается, что железо в степени окисления +2 более токсично для водных животных, чем в степени окисления +3, поскольку может вызывать дегенерацию клеток [24, 50].

В природных поверхностных водах железо проявляет характерные для него степени окисления +2 и +3. Чаще всего преобладает Fe(III), поскольку эта его форма нахождения термодинамически более устойчива. Это было установлено для речных вод Болгарии (64—78% Fe<sub>раств</sub>) и других стран (69—74% Fe<sub>раств</sub>) [18, 45, 55]. Соотношение между Fe(III) и Fe(II) в природных водах зависит от значений Eh и pH водной среды, концентрации и компонентного состава РОВ, а также биологической составляющей, в частности от микробиологической активности [30]. Подавляющая часть растворенного Fe(III) в поверхностных водах обнаруживается в виде устойчивых комплексов с органическими лигандами [22, 25, 40—42, 47], в частности с ГВ или органическими соединениями, продуцируемыми фитопланктоном и бактериями [26, 29, 30, 37, 48].

Железо в степени окисления +2 доминирует в основном в водах с низкими величинами Eh, например в водах гипolimниона эвтрофированных озер, некоторых грунтовых водах [10, 12, 18, 38]. Насыщение воды кислородом сопровождается быстрым окислением Fe(II) до Fe(III). Однако из-за наличия в природных поверхностных водах растворенных органических веществ (РОВ) окисление Fe(II) происходит медленнее, чем в чистых водных растворах. Восстановленная форма железа стабилизируется в воде вследствие ее связывания в комплексы с РОВ. По этой причине снижается химическая активность Fe(II) [10, 44]. Значительную роль в стабилизации Fe(II) оказывают гумусовые вещества (ГВ), прежде всего фульвокислоты (ФК) [4, 8, 10, 29, 38, 44]. Эти природные органические кислоты характеризуются определенными восстановительными свойствами, поэтому способны восстанавливать Fe(III) до Fe(II), с дальнейшим его связыванием в комплексы. Общеизвестно, что в природных поверхностных водах с повышенным содержа-

нием ГВ образуются смешанные гидроксофульватные комплексы железа, отличающиеся высокой устойчивостью [4, 44].

В настоящей работе обобщены результаты многолетних исследований, касающиеся особенностей распределения железа среди его сосуществующих форм в поверхностных водных объектах Украины.

**Материал и методика исследований.** Изучение сосуществующих форм железа в природных поверхностных водах Украины было начато в середине 90-х годов прошлого столетия. Исследованиями были охвачены водохранилища Днепровского каскада, Белоцерковское водохранилище на р. Рось, Тернопольское водохранилище на р. Серет, Юрпольское водохранилище на р. Горный Тикич, Денишевское водохранилище на р. Тетерев, озера Люцимир и Черное Большое из группы Шацких озер, оз. Любязь, реки Дунай (Килийская дельта), бассейна Припяти, Десна (устье), Южный Буг, Рось, Серет, Горный Тикич, Тетерев и созданные на них водохранилища, а также малые водные объекты, находящиеся в черте г. Киева (р. Лыбедь, оз. Вербное, пруды Китаевский и Ореховатский). Пробы воды отбирали в полиэтиленовые бутылки емкостью 0,5 или 1,0 дм<sup>3</sup> из поверхностного (~ 0,5 м) и придонного (~ 0,5 м от поверхности дна) горизонтов с помощью батометров Молчанова, Рутнера или модифицированного батометра-бутылки [13]. Для отделения взвешенных веществ использовали мембранные фильтры Synrog (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Фильтрацию проб воды осуществляли на научно-исследовательском судне в кратчайшие сроки после их отбора. Некоторую часть фильтратов воды (обычно не менее 100 см<sup>3</sup>) до их доставки в лабораторию хранили в замороженном состоянии. В случае проведения экспедиций на автотранспорте пробы воды доставлялись в стационарную лабораторию для дальнейшей их обработки. Выделение взвесей из проб воды, отобранных на малых водных объектах г. Киева, осуществляли на месте их отбора. Взвешенные вещества подвергали «мокрому сжиганию» в смеси концентрированных азотной и серной (HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) кислот, с последующей обработкой нерастворившегося остатка в смеси концентрированных перхлоратной и фтористоводородной (HClO<sub>4</sub> и HF) кислот [2]. В полученных таким образом растворах определяли содержание железа. В последнее время для разрушения взвешенных веществ применяли методику их двухстадийной обработки [14, 56].

Для исследования растворенных форм железа применяли методы ионообменной и гель-хроматографии. Последовательное пропускание фильтратов природной воды через колонки с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) позволяет разделить РОВ на кислотную (превалируют ГВ), основную (преобладают вещества белковой природы) и нейтральную (доминируют углеводы) группы. В составе последних определяли содержание железа. Молекулярно-массовое распределение анионных комплексов Fe(III) с ГВ было изучено после их разделения на колонках, заполненных сефадексом G-50 (Швеция) или гелем HW-50 (Япония). Соответственно, для изучения молекулярно-массового распределения нейтральных комплексов железа с углеводами использовали колонку, заполненную гелем HW-55 (Япония). Параметры хроматографиче-

ских колонок и особенности разделения на них органических комплексных соединений металлов описаны нами ранее [33, 35].

Для высвобождения железа из состава комплексных соединений с РОВ применяли УФ-облучение фильтратов природной воды в кварцевых стаканах емкостью 50 см<sup>3</sup>. Использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000. Содержимое стаканов подкисляли до pH ~1,0, добавляли по несколько капель 35%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и облучали в течение 2,0—2,5 ч.

Определение содержания железа в составе взвешенных веществ и его растворенных форм, в частности в лабильной фракции и комплексных соединениях с РОВ различной химической природы и молекулярной массы, осуществляли с помощью методик хемилюминесцентного и фотометрического анализа [2, 15].

### *Результаты исследований и их обсуждение*

В таблице 1 приведены результаты многолетних исследований содержания железа и его сосуществующих форм в поверхностных водных объектах Украины за период 1992—2016 гг. Можно видеть, что содержание общего железа и его взвешенной и растворенной форм в исследованных водных объектах находится в широком диапазоне величин. Особенно высоки верхние пределы его концентрации, что обусловлено разными причинами. В реках бассейна Припяти повышенное содержание железа обусловлено наличием высоких концентраций ГВ, с которыми этот химический элемент образует прочные комплексные соединения. Благодаря комплексообразованию значительная часть железа мигрирует в растворенном состоянии. Подобная ситуация характерна и для водохранилищ Днепровского каскада, поскольку в них также доминируют ГВ. В особенности это характерно для верхних водохранилищ — Киевского и Каневского. Концентрация растворенного железа (Fe<sub>раств</sub>) находится в тесной корреляционной связи с цветностью воды как показателя содержания в ней ГВ (рис. 1).

В воде украинского участка Дуная повышенное содержание железа связано с высокими показателями ее мутности, поэтому большая часть железа находится в составе взвешенных веществ.

На содержание железа определенное влияние оказывают также анаэробные условия, которые периодически возникают в гипolimнионе водоемов. В водохранилищах Днепровского каскада существенное увеличение концентрации железа происходит в зимний период в условиях продолжительного ледостава и формирования дефицита растворенного кислорода во всей толще воды, особенно в придонном слое.

*Соотношение взвешенной и растворенной форм железа* в значительной степени зависит от типа водного объекта, содержания и компонентного состава РОВ в нем, а также наличия взвешенных веществ и природы их происхождения. Так, в водохранилищах Днепра железо мигрирует большей частью в растворенном виде, поскольку находится в связанном состоянии в органических комплексах. Речными водами железо переносится главным

**1. Концентрация общего железа ( $Fe_{общ}$ ) и его взвешенной ( $Fe_{взв}$ ) и растворенной ( $Fe_{раств}$ ) форм в исследованных водных объектах**

Водные объекты	$Fe_{общ}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$Fe_{взв}$		$Fe_{раств}$	
		мкг/дм <sup>3</sup>	%	мкг/дм <sup>3</sup>	%
Киевское водохранилище	99,8 – 2000 *	94,9—227*	24,5—	292—	60,0—
	525		40,0*	339*	75,5*
Каневское водохранилище	68,9 – 2254	38,9 – 2159	50,9	4,9 – 678	49,1
	432	220		212	
Кременчугское водохранилище	127 – 591 *	95,5—102*	35,4—	132—	58,0—
	279		42,0*	186*	64,6*
Днепровское водохранилище	114,7 – 473 *	47,3—86,7*	22,0—	126—	59,2—
	289		40,8*	167*	78,0*
Каховское водохранилище	77,8 – 811 *	88,9—168*	45,0—	109—	49,0—
	270		51,0*	162*	55,0*
Денишевское водохранилище	173 – 534	146 – 444	60,9	26,6 – 260	39,1
	371	226		145	
Юрпильское водохранилище	68,2 – 765	63,2 – 517	57,5	5,0 – 248	42,5
	308	177		131	
Белоцерковское водохранилище	97,8 – 463	59,0 – 335	54,1	23,0 – 200	45,9
	246	133		113	
Тернопольское водохранилище	138 – 416	77,9 – 150	37,8	60,0 – 336	62,2
	270	102		168	
Килийская дельта Дуная	1691 – 2879	1611 – 2818	97,3	35,0 – 80,3	2,7
	2264	2204		60,5	
р. Десна	243 – 1402	100,4 – 1357	81,6	44,9 – 191	18,4
	560	457		103	
р. Горный Тикич (шт Буки)	51,3 – 724	42,6 – 394	61,4	8,7 – 407	38,6
	334	205		129	
Реки бассейна р. Припять	121 – 3898	0,2 – 3640	62,5	25,0 – 1306	37,5
	622	389		233	
р. Лыбедь (г. Киев)	293 – 1765	160 – 1457	74,5	97,2 – 308	25,5
	584	435		149	
р. Южный Буг (г. Хмельницкий)	146 – 805	126 – 735	74,7	20,3 – 214	25,3
	442	330		112	
р. Серет (г. Тернополь)	73,0 – 607	38,9 – 149	38,6	22,0 – 458	61,4
	224	86,5		137	
оз. Люцимир	486 – 719	154 – 406	42,4	238 – 544	57,6
	634	269		365	

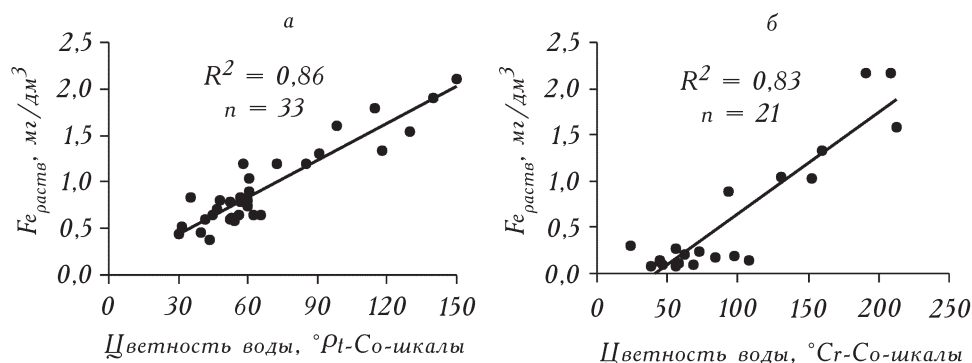
Продолжение табл. 1

Водные объекты	Fe <sub>общ</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	Fe <sub>взв</sub>		Fe <sub>раств</sub>	
		мкг/дм <sup>3</sup>	%	мкг/дм <sup>3</sup>	%
оз. Черное	204 – 549	151 – 170	41,3	33,3 – 398	58,7
Большое	380	157		223	
оз. Любязь, р. Припять	285 – 990	151 – 857	69,0	133 – 236	31,0
	539	372		167	
оз. Вербное (г. Киев)	106 – 830	41,2 – 700	55,8	17,0 – 358	44,2
	310	173		137	
Озера системы Опечень (г. Киев)					
поверхность	116 – 540	44,9 – 449	60,3	61,0 – 205	39,7
	262	158		104	
дно	135 – 867	70,0 – 471	47,2	50,0 – 625	52,8
	434	205		229	
Китаевские пруды (г. Киев)					
поверхность	105,4 – 191	52,9 – 146	62,0	20,1 – 79,2	38,0
	148	91,8		56,2	
дно	167 – 477	99,6 – 440	67,7	37,0 – 187	32,3
	274	185,4		88,6	
Ореховатский пруд № 3 (г. Киев)	143 – 482	74,0 – 321	60,7	68,5 – 205	39,3
	349	212		137	

П р и м е ч а н и е. Над и под чертой — соответственно предельные и средние величины.  
\* Летний период 1992—1994 г. При расчете массовой доли Fe<sub>взв</sub> и Fe<sub>раств</sub> принимались во внимание средние величины их содержания, а также Fe<sub>общ</sub>.

образом в составе взвешенных веществ, о чем неоднократно отмечалось [21, 23]. Преобладание Fe<sub>взв</sub> характерно и для исследованных нами рек Дуная, Десны, Южного Буга, Горного Тикича, бассейна Припяти (см. табл. 1). В дунайской воде практически все железо находится в составе взвешенных веществ из-за высокого их содержания, что характерно для нижнего участка Дуная [5]. Отношение Fe<sub>взв</sub> к Fe<sub>раств</sub> в реках мира равно примерно как 500:1 [53]. В то же время в реках с болотным питанием, вследствие комплексообразования с ГВ, преобладает Fe<sub>раств</sub>. Однако в реках бассейна Припяти, несмотря на высокую концентрацию в воде ГВ, железо мигрирует большей частью во взвешенном состоянии. По всей видимости, это могут быть мелкодисперсные частицы гидроксидов Fe(III), покрытые ГВ, адсорбированными на их поверхности. В таком виде эти частицы переносятся водным потоком. Характерно, что даже в малых водоемах г. Киева железо преобладает в составе взвешенных веществ. По своему происхождению это преимущественно органические частицы, состоящие из детрита, водорослей. Фитопланктон, как известно, активно ассимилирует соединения железа в процессе своего развития.





1. Зависимость концентрации  $Fe_{раств}$  от цветности воды в нижнем бьефе Киевского водохранилища, 1993 г. (а) и в реках бассейна Припяти, 2010 г. (б):  $n$  — количество проанализированных проб.

*Растворенные формы железа в воде исследованных объектов.* При исследовании растворенных форм железа основное внимание было уделено определению степени его связывания в комплексы с РОВ, изучению химической природы этих комплексов и их молекулярно-массового распределения.

*Степень связывания железа в комплексы с РОВ. Содержание лабильной фракции железа.* Определение степени связывания в комплексы любого металла в природных поверхностных водах — одна из самых трудных задач, поскольку из многочисленных аналитических методов для этой цели пригодны лишь каталитические, в том числе хемилюминесцентные, и полярографические методы, в частности анодная и катодная вольтамперометрия и их разновидности [32, 41]. В наших исследованиях применялась методика хемилюминесцентного определения железа [15], которая позволяет определять концентрацию железа в пробе природной воды до и после разрушения РОВ. Часть железа, определяемая в фильтрате природной воды в отсутствие какого-либо воздействия на него, была отнесена нами к незакомплексованной, или лабильной, фракции ( $Fe_{лаб}$ ). После деструкции РОВ определялось общее содержание  $Fe_{раств}$ . Концентрацию комплексных соединений железа с РОВ ( $Fe_{компл}$ ) устанавливали по разности  $Fe_{раств} - Fe_{лаб} = Fe_{компл}$ .

Результаты ранее проведенных нами исследований показали, что концентрация растворенного железа, определяемая хемилюминесцентным методом в фильтратах воды из Киевского водохранилища в отсутствие их пробоподготовки, оказалась достаточно низкой [34]. Это говорит о том, что практически все оно находится в виде комплексных соединений с РОВ, которые необходимо разрушать, например, облучением УФ-светом в кислой среде для его высвобождения из состава комплексов. Примерно такая же ситуация наблюдалась и при определении железа в пробах воды из других водных объектов (табл. 2) [11]. Можно убедиться, что массовая доля комплексных соединений железа с РОВ составляет 89—97%  $Fe_{раств}$ , а лабильной фракции, включающей в себя  $Fe^{3+}$  и неорганические комплексы, — 3—11%  $Fe_{раств}$ .

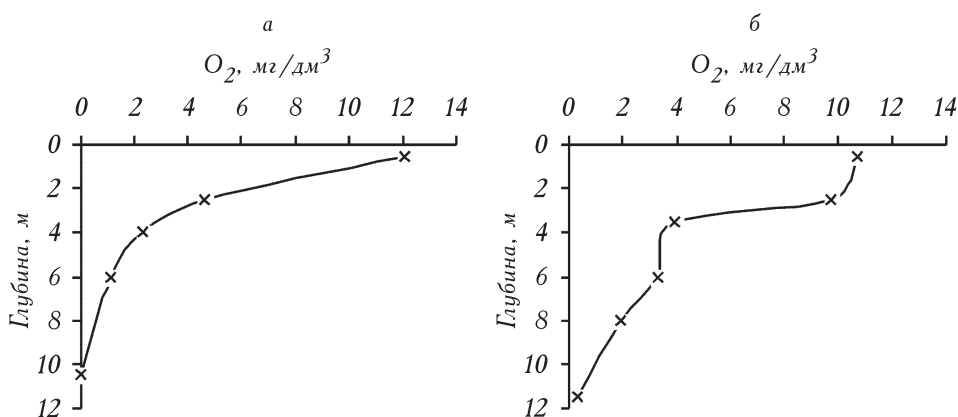


**2. Содержание растворенных форм железа в воде Киевского и Каневского водохранилищ и некоторых водных объектов г. Киева [11]**

Водные объекты	Месяцы	Общее содержание, мкг/дм <sup>3</sup>	Fe <sup>3+</sup> и неорганические комплексы		Комплексы Fe(III) с РОВ	
			мкг/дм <sup>3</sup>	% Fe <sub>раств</sub>	мкг/дм <sup>3</sup>	% Fe <sub>раств</sub>
Киевское водхр., нижний бьеф	II	386,0 ± 46,5	34,0	8,8	352,0	91,2
		435,0 ± 62,6	48,0	11,0	387,0	89,0
	V	846,0 ± 95,8	26,0	3,1	820,0	96,9
		756,0 ± 105,0	66,0	8,7	690,0	91,3
	VIII	192,5 ± 28,6	6,8	3,5	185,7	96,5
		232,8 ± 34,5	11,6	5,0	221,2	95,0
Каневское водхр., залив Оболонь	VIII	131,8 ± 3,4	9,1	6,9	122,7	93,1
		198,0 ± 16,4	11,4	5,8	186,6	94,2
	X	323,3 ± 18,3	13,3	4,1	310,0	95,9
		345,0 ± 22,7	15,8	4,6	329,2	95,4
оз. Тельбин	VIII	98,9 ± 5,6	5,1	5,2	93,8	94,9
		325,0 ± 32,0	22,5	6,9	302,5	93,1
	X	213,7 ± 8,7	9,5	4,4	204,2	95,6
		252,0 ± 21,5	15,8	6,3	236,2	93,7
оз. Редькино	VIII	168,8 ± 12,9	8,5	5,0	160,3	95,0
		571,7 ± 34,7	17,4	3,0	554,3	97,0
	X	363,6 ± 22,8	10,8	3,0	352,8	97,0
		257,2 ± 18,7	8,2	3,2	247,0	96,8
оз. Вербное	VIII	129,8 ± 10,4	6,0	4,6	123,8	95,4
		227,3 ± 15,5	13,8	6,1	213,5	93,9
	X	331,3 ± 7,0	17,3	5,2	314,0	94,8
		344,5 ± 18,6	21,5	6,2	323,0	93,8
оз. Голубое	VIII	90,7 ± 5,4	2,7	3,0	88,0	97,0
		81,0 ± 4,3	3,2	4,0	77,8	96,0
	X	179,8 ± 14,5	7,3	4,1	172,5	95,9
		215,0 ± 18,5	10,6	4,9	204,4	95,1
оз. Солнечное	VIII	110,2 ± 6,6	5,5	5,0	104,7	95,0
		217,6 ± 15,8	12,6	5,8	205,0	94,2
	X	220,0 ± 7,0	6,2	2,8	213,8	97,2
		199,2 ± 9,6	9,5	4,8	189,7	95,2

П р и м е ч а н и е. Над чертой — в поверхностном слое воды, под чертой — в придонном слое.

О высокой степени связывания железа в комплексы с РОВ поверхностных вод сообщалось также другими исследователями [19, 41, 43, 47, 49]. На-

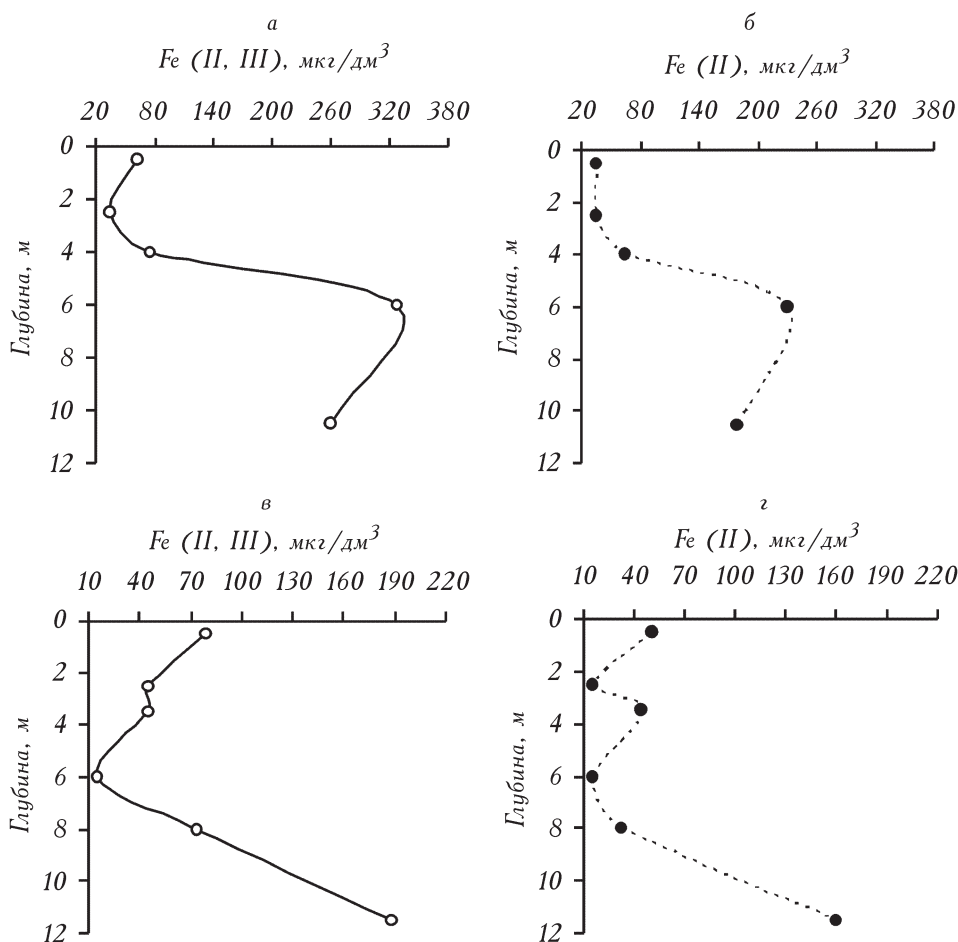


2. Изменение концентрации растворенного кислорода в воде озер Лугового (а) и Андреевского (б) в зависимости от их глубины.

пример, в воде эвтрофного оз. Касумигаура (Япония) практически все растворенное железо находится в виде органических комплексных соединений [41], а в реках Финляндии массовая доля упомянутых комплексов составляет 92—98%  $Fe_{\text{раств}}$  [43].

В последующие годы нами была предпринята попытка измерять содержание  $Fe_{\text{лаб}}$  с помощью методики фотометрического определения, базирующейся на использовании о-фенантролина [2]. Такие исследования проводились на озерах системы Опечень, находящихся в черте г. Киева. Оказалось, что массовая доля  $Fe_{\text{лаб}}$ , определяемая упомянутым выше методом, находилась в пределах 26,6—75,3%  $Fe_{\text{раств}}$  (в среднем 44,0%  $Fe_{\text{раств}}$ ). В поверхностном слое воды она составляла 38,7%, а в придонном — 50,4%  $Fe_{\text{раств}}$ . Это довольно высокие показатели. Проводились также исследования по установлению зависимости содержания железа от концентрации растворенного кислорода в этих озерах, которая менялась с глубиной, а также по выявлению соотношения между  $Fe_{\text{лаб}}$  и  $Fe_{\text{компл}}$ . Результаты проведенных исследований приведены на рисунках 2—4.

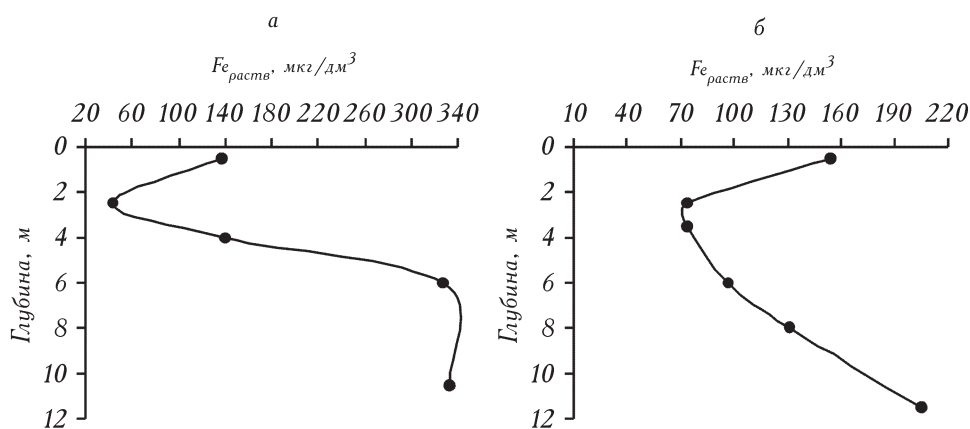
Было обнаружено, что концентрация железа существенно увеличивается при снижении содержания кислорода в воде. Причина этого заключается в том, что в придонном слое воды озер происходит интенсивное восстановление окисленных форм железа, причем процесс восстановления не является чисто химическим, так как теснейшим образом связан с деятельностью донной микрофлоры, создающей в иловых отложениях пониженный окислительно-восстановительный потенциал. В то же время массовая доля  $Fe_{\text{лаб}}$  была еще выше и менялась в среднем в пределах 56,2—71%  $Fe_{\text{раств}}$ . Мы имеем существенные различия в содержании фракции  $Fe_{\text{лаб}}$  при ее определении хемилуминесцентным и фотометрическим методами. Это говорит о том, что фенантролиновый метод определения железа не может использоваться для установления степени его связывания в комплексы с РОВ и определения массовой доли  $Fe_{\text{лаб}}$ . Причины этого разные. По всей видимости, органические комплексы железа в воде исследуемых озер могли быть менее



3. Изменение концентрации лабильной фракции железа в целом и Fe(II) в воде озер системы Опечень в зависимости от их глубины: а, б — оз. Луговое; в, г — оз. Андреевское; а, в — суммарное содержание Fe(II) и Fe(III); б, г — содержание Fe(II).

устойчивыми, чем соответствующие комплексы Fe(II) с о-фенантролином. Озера в черте г. Киева характеризуются намного меньшим содержанием ГВ по сравнению с водохранилищами Днепровского каскада, вследствие чего определенная часть железа могла быть связана в них в комплексы с другими группами РОВ, устойчивость которых ниже. В силу этих причин большая часть  $Fe_{раств}$  определялась фотометрическим методом даже в отсутствие деструкции РОВ. Хемилюминесцентный метод лишен указанных недостатков и позволяет определять ту часть железа, которая не связана в комплексы с РОВ, то есть его лабильную фракцию.

*Соотношение комплексных соединений железа с РОВ различной химической природы.* Следует отметить, что железо образует устойчивые комплексные соединения с различными группами РОВ поверхностных вод, в частности с ГВ, с органическими соединениями, выделяемыми водорослями и мик-



4. Изменение концентрации растворенного железа в воде озер Лугового (а) и Андреевского (б) в зависимости от их глубины.

роорганизмами, — сидерофорами. Об этом можно судить по значениям логарифмов условных констант устойчивости таких комплексов железа (табл. 3). Высокой устойчивостью характеризуются смешанолигандные комплексы железа, такие как гидроксофульватные.

Необходимость исследования распределения железа среди комплексных соединений с отдельными группами РОВ поверхностных вод обусловлена различными причинами. Результаты подобных исследований важны, прежде всего, для оценки роли различных групп РОВ в связывании железа и выявления особенностей его миграции и трансформации в водном объекте. Кроме того, в зависимости от прочности образующихся комплексов меняется потенциальная биодоступность железа для гидробионтов, что важно с экологических позиций. Обобщенные данные о соотношении комплексных соединений железа с различными группами РОВ в разнотипных водных объектах представлены на рисунке 5.

Можно видеть, что основную роль в комплексообразовании играют ГВ и углеводы, благодаря чему железо мигрирует в основном в составе анионной и нейтральной фракций, соотношение между которыми меняется в зависимости от изменений в компонентном составе РОВ поверхностных водных объектов. При высоких концентрациях ГВ преобладающая часть Fe<sub>раств</sub> мигрирует в составе анионных комплексов. Это касается, прежде всего, рек бассейна Припяти, водохранилищ Днепроовского каскада. В водных объектах с меньшим содержанием ГВ повышается роль углеводов в связывании железа. Особенно это проявляется в малых водохранилищах и озерных системах г. Киева, где интенсивно развивается фитопланктон и фитоэпифитон как важный источник отмеченной группы РОВ [27, 28]. Кроме кинетической и термодинамической устойчивости комплексов металлов, в том числе железа, с природными органическими лигандами важное значение имеет устойчивость к деструкции самих органических соединений, участвующих в комплексообразовании. Если ГВ относятся к группе устойчивых к окисле-

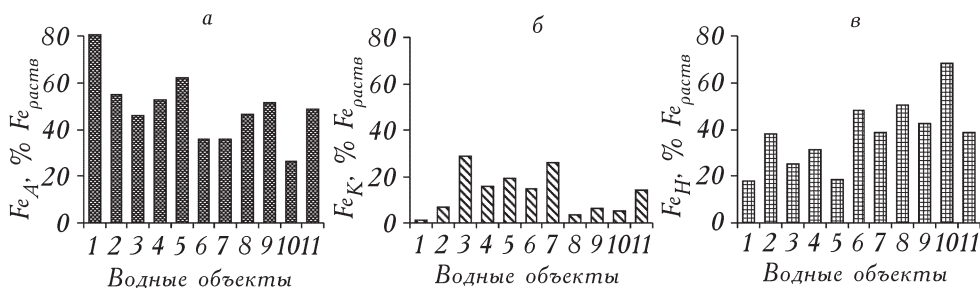
### 3. Логарифмы условных констант устойчивости комплексов железа с органическими лигандами природных вод

Лиганды	Lg K <sub>ML</sub>	Литературный источник	Лиганды	Lg K <sub>ML</sub>	Литературные источники
ФК поверхн. вод	6,2—8,3; Fe(II)*	[44]	РОВ морской воды	11,8—12,7	[48]
« — »	4,67; Fe(II)*	[3]	« — »	18,8—21,2	[25]
« — »	7,15—12,5; Fe(III)*	[3, 6]	« — »	11,5—13,0	[47]
« — »	20,1—30,5; Fe(III)**	[8]	« — »	21,0—21,9	[42]
ФК из воды эстуария	11,2 ± 0,1	[17]	РОВ водорослей	20,7—21,5	[20]
РОВ озерной воды	25,6—26,2	[40]	РОВ из воды эстуария	15,3—15,5	[54]

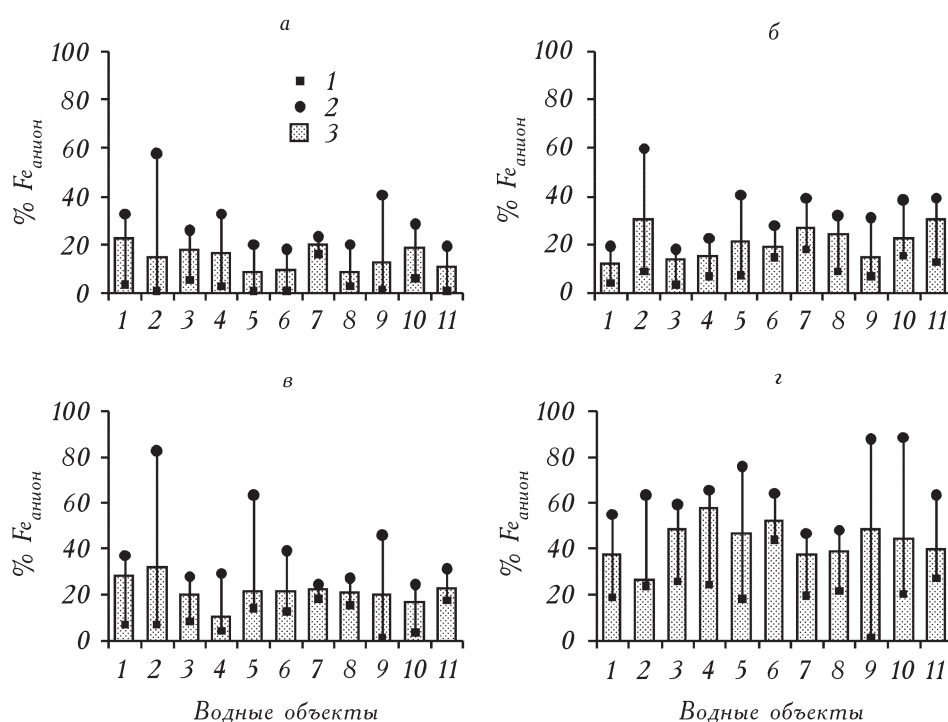
\* Фульватные комплексы, \*\* гидроксофульватные комплексы.

нию органических соединений, то углеводы и вещества белковой природы — это легкоокисляемые соединения. Они подвергаются заметной деструкции при повышении температуры воды и возрастании бактериальной активности. В этих условиях металлы высвобождаются из их состава и становятся биодоступными для водных организмов. Такие комплексы металлов могут быть отнесены к потенциально биодоступной фракции растворенных металлов.

Молекулярно-массовое распределение анионных и нейтральных комплексов железа. Как уже было отмечено, в связывании железа в комплексы существенную роль играют ГВ и углеводы. Все ранее проводившиеся нами ис-



5. Относительное содержание Fe<sub>раств</sub> в составе анионных (а), катионных (б) и нейтральных (в) комплексов соединений соответственно с гумусовыми веществами, белковоподобными соединениями и углеводами в воде исследованных объектов: 1 — Киевское; 2 — Каневское; 3 — Кременчугское, 4 — Каховское водохранилища Днепровского каскада; 5 — оз. Люцимир; 6 — Тернопольское водохранилище (р. Серет); 7—11 — реки Серет, Горный Тикич (Юрпольское водохранилище), Десна, Рось (Белцерковское водохранилище), Южный Буг.

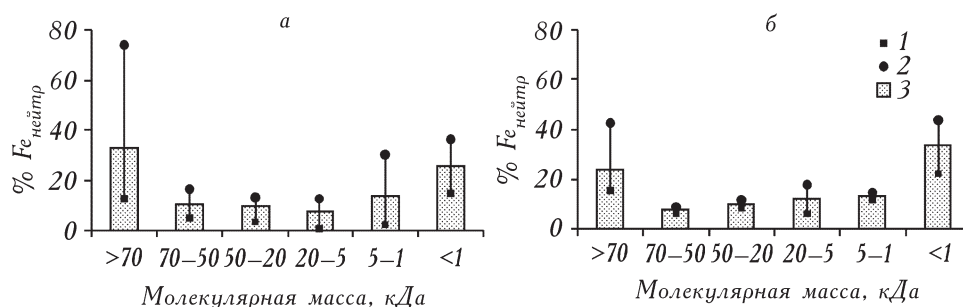


6. Предельные (1, 2) и средние (3) величины относительного содержания железа ( $Fe_{\text{анион}}$ , %) в составе анионных комплексных соединений с ГВ различной молекулярной массы в воде исследованных объектов: 1–4 — Киевское, Каневское, Кременчугское и Каховское водохранилища Днепроовского каскада; 5, 6 — Тернопольское (на р. Серет), Белоцерковское (на р. Рось) водохранилища; 7–10 — реки Цир, Припять, Десна, Южный Буг; 11 — оз. Люцимир. Молекулярная масса комплексов: а — > 20,0, б — 20,0–5,0, в — 5,0–1,0, г — < 1,0 кДа.

следования касались лишь анионных комплексов этого металла с ГВ. Поэтому и основное внимание было сосредоточено на изучении их молекулярно-массового распределения, а результаты этого исследования представлены на рисунке 6.

Можно убедиться, что доминирующую роль в комплексообразовании играют ГВ с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 1,0 кДа. С ними связано в среднем около 44% железа, обнаруженного в составе анионной фракции. Наименьшее содержание железа выявлено во фракции ГВ с молекулярной массой > 20,0 кДа (в среднем 14,5%). В остальных фракциях ГВ (20,0–5,0 и 5,0–1,0 кДа) массовая доля  $Fe_{\text{анион}}$  оказалась примерно одинаковой (в среднем по 21,0 и 21,5%). На основании полученных результатов можно полагать, что потенциально биодоступной для гидробионтов является фракция комплексных соединений железа с молекулярной массой, не превышающей 1,0 кДа.

Недавно начатые нами исследования молекулярно-массового распределения нейтральных комплексов железа с углеводами свидетельствуют о широком спектре их молекулярной массы (рис. 7). При этом в составе комплек-



7. Предельные (1, 2) и средние (3) величины относительного содержания железа ( $Fe_{\text{нейтр}}$ , %) в составе нейтральных комплексных соединений с углеводами различной молекулярной массы в воде верхнего участка Каневского водохранилища (а) и Ореховатского пруда № 5, г. Киев (б).

сных соединений с молекулярной массой  $\leq 5$  кДа находится в среднем от 39,0 до 46,9% железа, связанного в нейтральные комплексы ( $Fe_{\text{нейтр}}$ ). Учитывая то обстоятельство, что углеводы — это легкоокисляемые вещества, способные к трансформации в соединения с невысокой молекулярной массой, можно полагать, что железо в их составе потенциально биодоступное и легко усваиваемое гидробионтами.

### Заключение

Таким образом, анализ результатов многолетних исследований железа в поверхностных водных объектах Украины свидетельствует о широком интервале его содержания — от 51,3 до 3898 мкг/дм<sup>3</sup>. Такой размах концентрации обусловлен влиянием целого ряда процессов на подвижность, трансформацию и распределение этого химического элемента между абиотическими компонентами водной экосистемы.

Подавляющая часть железа переносится речными водами в составе взвешенных веществ. В рукавах Килийской дельты Дуная железо находится в основном во взвешенной форме, что обусловлено характерными высокими показателями мутности воды этой реки, причем взвешенные вещества в ней преимущественно минерального происхождения. В реках бассейна Припяти подавляющая часть железа также обнаружена в составе взвешенных веществ, несмотря на то, что содержание последних несравнимо ниже, чем в воде Килийской дельты Дуная. В упомянутых реках доминирует взвесь органического характера. По всей видимости, такое явление обусловлено седиментацией гумусовых веществ и находящегося в их составе железа вследствие укрупнения макромолекул с последующей их агрегацией и осаждением.

В водохранилищах Днепровского каскада большая часть железа переносится в растворенном состоянии, что связано с комплексобразованием и участием в нем природных органических веществ. Определяющую роль в связывании железа в анионные комплексы играют гумусовые вещества как доминирующая группа в составе растворенных органических соединений этих водоемов. Наряду с этим в комплексобразовании участвуют органические вещества нейтральной группы,



главным образом углеводы. Если в водохранилищах Днепровского каскада их роль менее заметна, то в малых водных объектах она существенно повышается, особенно в летне-осенний период, когда активизируется развитие фитопланктона и возрастает концентрация углеводов в воде [52].

Практически все растворенное железо в воде исследованных объектов обнаружено в составе органических комплексов (89—97%  $Fe_{\text{раств}}$ ), что было установлено с помощью хемиллюминесцентного метода. Следовательно, биодоступность железа для гидробионтов всецело зависит от молекулярной массы образующихся комплексных соединений. Примерно 65% железа, находящегося в составе анионных комплексов с гумусовыми веществами, — это соединения с молекулярной массой  $\leq 5,0$  кДа. По всей видимости, они могут рассматриваться как потенциально биодоступные, поскольку способны проникать через биологическую мембрану. В составе нейтральных комплексов железа с углеводами массовая доля соединений с аналогичной молекулярной массой составляет от 39,0 до 46,9%  $Fe_{\text{нейтр}}$ . Поэтому их также можно считать потенциально биодоступными для водных организмов. Однако не следует забывать, что полисахариды как высокомолекулярные соединения относятся к легкоокисляемым веществам. Летом они под воздействием повышенной температуры воды и активизации микрофлоры способны к трансформации в соединения с меньшей молекулярной массой, которые ассимилируются гидробионтами.

Изложенное выше позволяет считать, что, несмотря на преимущественное нахождение растворенного железа в составе органических комплексных соединений, большая его часть потенциально биодоступна для ассимиляции водными организмами.

\*\*

*Наведено результати багаторічних досліджень феруму в поверхневих водних об'єктах різного типу (водосховища Дніпровського каскаду, річки Дунай (Кілійська дельта), Десна, басейну Прип'яті, Південний Буг, Рось, Гірський Тікич, Серет і створені на них водосховища, деякі озера Шацької групи, водойми в межах м. Києва). Переважне знаходження цього металу у складі завислих речовин (61,4—97,3%  $Fe_{\text{зав}}$ ) характерне для річкових вод. В рукавах Кілійської дельти Дунаю ферум мігрує головним чином у завислому стані, що зумовлено високими показниками вмісту мінеральних завислих речовин. Домінування завислої форми феруму встановлено також для деяких малих водойм м. Києва внаслідок інтенсивного розвитку в них фітопланктону. У водосховищах Дніпровського каскаду ферум знаходиться здебільшого в розчиненій формі, що зумовлено його зв'язуванням у комплекси з органічними речовинами. Ступінь комплексоутворення феруму в досліджуваних водних об'єктах досягає 89—97%  $Fe_{\text{розч}}$ . У поверхневих водах з високою кольоровістю води (річки басейну Прип'яті, верхні водосховища Дніпровського каскаду) визначальну роль у зв'язуванні феруму відіграють гумусові речовини. У малих водоймах істотну частину  $Fe_{\text{розч}}$  виявлено у складі нейтральних комплексів з углеводами. Обговорено також результати досліджень молекулярно-масового розподілу аніонних та нейтральних комплексних сполук феруму.*

\*\*

*The results of long-term investigations of iron in surface water bodies of various types (reservoirs of the Dnieper cascade, the Danube river (Kiliya Delta), the Desna river, the*

*Pripyat Basin, the Yuzhnyi Bug river, the Ros' river, the Gornyi Tikich river, the Seret river and reservoirs created on them, some Shatskiye lakes, water bodies in the Kiev City). The preferential finding of this metal in the composition of suspended substances (61,4—97,3%  $Fe_{tot}$ ) is characteristic for river waters. In the arms of the Kiliya delta of the Danube river, iron migrates mainly in a suspended state, which is due to the high indexes of the content of mineral suspended substances. The dominance of the iron suspended form is also established for some small water bodies in the Kiev City due to the intensive development of phytoplankton in them. In the reservoirs of the Dnieper cascade, iron is mostly in dissolved form, which is due to its binding to complexes with organic substances. The degree of iron complexation in the studied water bodies reaches 89—97%  $Fe_{dissolv}$ . In surface waters with high colourity (the rivers of the Pripyat river basin, the upper reservoirs of the Dnieper cascade), humic substances play a decisive role in the iron binding. In small water bodies, a substantial part of the  $Fe_{dissolv}$  was detected in the composition of neutral complexes with carbohydrates. The results of studies of the molecular weight distribution of iron anionic and neutral complex compounds are also discussed.*

\*\*

1. Алтунин В.С., Белавцева Т.М. Контроль качества воды: Справочник. — М.: Колос, 1993. — 367 с.
2. Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
3. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Журн. аналит. химии. — 1983. — Т. 38, № 9. — С. 1590—1600.
4. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов // Аналитическая химия редких элементов: Сб. науч. тр. — М.: Наука, 1988. — С. 112—146.
5. Гидроэкология украинского участка Дуная и сопредельных водоемов. — Киев: Наук. думка, 1993. — 328 с.
6. Дину М.И. Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв // Геохимия. — 2015. — № 3. — С. 276—288.
7. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. — М.: Экология, 1995. — Кн. 4: Главные d-элементы. — 416 с.
8. Инцкирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1975. — 31 с.
9. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях; пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 439 с.
10. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
11. Линник Р.П., Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах // Экол. химия. — 2003. — Т. 12, № 2. — С. 79—92.
12. Мартынова М.В. Железо и марганец в пресноводных отложениях. — М., 2014. — 215 с.

13. Пат. 75995 Україна, МПК<sup>51</sup> (2012.01) G 01 N 1/00. Модифікований батометр-склянка / Жежеря В.А.; заявник і власник Інститут гідробіології НАН України. — № у 2012 05246; заяв. 27.04.2012; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
14. Пат. 107989 Україна, МПК G 01 N 1/00, G 01 N 33/18, G 01 N 33/24. Спосіб двостадійної обробки проб завислих речовин і донних відкладів / Линник П.М., Жежеря В.А., Дика Т.П., заявник і власник Інститут гідробіології НАН України. — № а 2013 05219; заяв. 23.04.2013; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 5.
15. Пулипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. Определение микроколичеств железа в водах хемилюминесцентным методом // Журн. аналит. химии. — 1986. — Т. 41, № 3. — С.498—501.
16. Справочник по геохимии. — М.: Недра, 1990. — 480 с.
17. Abualhaija M.M., Whitby H., van den Berg C.M.G. Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters // Mar. Chem. — 2015. — Vol. 172. — P. 46—56.
18. Arpadjan S., Tsekova K., Petrova P., Knutsson J. Field sampling, speciation and determination of dissolved iron (II) and iron (III) in waters // Bulgarian Chemical Communications. — 2012. — Vol. 44, N 4. — P. 299—306.
19. Baker A.R., Croot P.L. Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater // Mar. Chem. — 2010. — Vol. 120. — P. 4—13.
20. Boye M., van den Berg C.M.G. Iron availability and the release of iron-complexing ligands by *Emiliana huxleyi* // Mar. Chem. — 2000. — Vol. 70. — P. 277—287.
21. Burman J.-O. Element transports in suspended and dissolved phases in the Kalix River / Environmental biogeochemistry. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. Env. Biogeochemistry (ISEB2). R. Hallberg (ed.) // Ecol. Bull. (Stockholm). — 1983. — Vol. 35. — P. 99—113.
22. Chen M., Wang W.-X. Accelerated uptake by phytoplankton of iron bound to humic acids // Aquat. Biol. — 2008. — Vol. 3. P. 155—166.
23. Förstner U., Wittman G.T.V. Metal pollution in the aquatic environment, 2<sup>nd</sup> edn.— Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1983. — 486 p.
24. Gerhard A. Effects of subacute doses of iron (Fe) on *Leptophebia marginata* (Insecta: Ephemeroptera) // Freshwater Biol. — 1992. — Vol. 27. — P. 79—84.
25. Gledhill M., van den Berg C.M.G. Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry // Mar. Chem. — 1994. — Vol. 47. — P. 41—54.
26. Granger J., Price N.M. The importance of siderophores in iron nutrition of heterotrophic marine bacteria // Limnol. Oceanogr. — 1999. — Vol. 44. — P. 541—555.
27. Klochenko P.D., Kharchenko G.V., Shevchenko T.F. Peculiarities of the distribution of epiphyton algae in water bodies of Kiev // Hydrobiol. J. — 2012. — Vol. 48, N 3. — P. 39—51.
28. Klochenko P.D., Shevchenko T.F., Kharchenko G.V. Structural and functional organization of phytoplankton in the thickets and in the sections free of vegetation in the lakes of Kiev // Ibid. — 2015. — Vol. 51, N 3. — P. 45—60.

29. *Krachler R., Jirsa F., Ayromlou S.* Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean // *Biogeosciences*. — 2005. — Vol. 2. — P. 311—315.
30. *Kraemer S.M., Butler A., Borer P., Cervini-Silva J.* Siderophores and the dissolution of iron-bearing minerals in marine systems // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2005. — Vol. 59. — P. 53—84.
31. *Lepokurova O.E., Ivanova I.S.* Geochemistry of iron in organogenic water of Western Siberia, Russia // *Procedia Earth and Planetary Science*. — 2014. — Vol. 10. — P. 297—302.
32. *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, N 3. — P. 405—412.
33. *Linnik P.N., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A.* Humic substances in surface waters of the Ukraine // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2013. — Vol. 83, N 13. — P. 2715—2730.
34. *Linnik P.N., Nabivanets Yu.B., Vasil'chuk T.A., Bolelaya N.V.* Role of organic substances in the migration of iron in the Kiev Reservoir // *Hydrobiol. J.* — 1997. — Vol. 33, N 1—3. — P. 201—208.
35. *Linnik P.N., Zhezherya V.A., Ivanechko Ya.S., Linnik R.P.* Humic substances and their role in migration of metals in the high colored surface waters: The case study of rivers of the Pripyat' river basin // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2014. — Vol. 84, N 13. — P. 2572—2587.
36. *Lofts S., Tipping E., Hamilton-Taylor J.* The chemical speciation of Fe(III) in freshwaters // *Aquat. Geochem.* — 2008. — Vol. 14. — P. 337—358.
37. *Maldonado M.T., Strzepak R.F., Sander S., Boyd P.W.* Acquisition of iron bound to strong organic complexes, with different Fe binding groups and photochemical reactivities, by plankton communities in Fe-limited subantarctic waters // *Global Biogeochem. Cycles*. — 2005. — Vol. 19, GB4S23. — P. 1—13.
38. *Maloney K.O., Morris D.P., Moses C.O. et al.* The role of iron and dissolved organic carbon in the absorption of ultraviolet radiation in humic lake water // *Biogeochemistry*. — 2005. — Vol. 75. — P. 393—407.
39. *McKay R.M.L., Porta D., Bullerjahn G.S. et al.* Bioavailable iron in oligotrophic Lake Superior assessed using biological reporters // *J. Plankton Research*. — 2005. — Vol. 27, N 10. — P. 1033—1044.
40. *Nagai T., Imai A., Matsushige K. et al.* Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater // *Limnology*. — 2004. — Vol. 5. — P. 87—94.
41. *Nagai T., Imai A., Matsushige K., Fukushima T.* Effect of iron complexation with dissolved organic matter on the growth of cyanobacteria in a eutrophic lake // *Aquat. Microb. Ecol.* — 2006. — Vol. 44. — P. 231—239.
42. *Nolting R.F., Gerringa L.A., Swagerman M.W. et al.* Fe (III) speciation in the high nutrient, low chlorophyll Pacific region of the Southern Ocean // *Mar. Chem.* — 1998. — Vol. 62. — P. 335—352.
43. *Nystrand M.I., Österholm P., Nyberg M.E., Gustafsson J.P.* Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity // *Applied Geochem.* — 2012. — Vol. 27. — P. 906—916.

44. *Osadchyy V., Nabyvanets B., Linnik P. et al.* Processes determining surface water chemistry. — Switzerland: Springer International Publishing, 2016. — 270 p.
45. *Pehlivan E., Kara D.* Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N0-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropane // *Microchim. Acta.* — 2007. — Vol. 158. — P. 137—144.
46. *Rabajczyk A., Namieśnik J.* Speciation of iron in the aquatic environment // *Water Environment Research.* — 2014. — Vol. 86, N 8. — P. 741—758.
47. *Rue E.L., Bruland K.W.* Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method // *Mar. Chem.* — 1995. — Vol. 50. — P. 117—138.
48. *Rue E.L., Bruland K.W.* The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment // *Limnol. Oceanogr.* — 1997. — Vol. 42. — P. 901—910.
49. *Sjöstedt C.* Iron and aluminium speciation in Swedish freshwaters. Implications for geochemical modelling. — PhD thesis in Land and Water Resources Engineering. — Stockholm, Sweden. — 2012. — 51 p.
50. *Stevens R.G., Kalkwarf D.R.* Iron, radiation, and cancer // *Environ. Health Persp.* — 1990. — Vol. 87. — P. 291—300.
51. *Twiss M.R., Auclair J.C., Charlton M.N.* An investigation into iron-stimulated phytoplankton productivity in epipelagic Lake Erie during thermal stratification using trace metal clean techniques // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* — 2000. — Vol. 57. — P. 86—95.
52. *Vasilchuk T.A., Klochenko P.D.* Composition of dissolved organic matter in some tributaries of the Dnieper river depending on the development of planktonic algae // *Hydrobiol. J.* — 2004. — Vol. 40, N 1. — P. 92—103.
53. *Vuori K.-M.* Direct and indirect effects of iron on river ecosystems // *Ann. Zool. Fennici.* — 1995. — Vol. 32. — P. 317—329.
54. *Wotter S.E.T., Niencheski L.F.H., Milani M.R.* Chemical speciation and dissolved iron in the pore water of Patos lagoon sediments — Brazil // *Portugaliae Electrochimica Acta.* — 2011. — Vol. 29, N 3. — P. 155—163.
55. *Yan X.-P., Hendry M.J., Kerrich R.* Speciation of dissolved iron (III) and iron(II) in water by on-line coupling of flow injection separation and preconcentration with inductively coupled plasma mass spectrometry// *Anal. Chem.* — 2000. — Vol. 72. — P. 1879—1884.
56. *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. — 52, N 2. — P. 83—100.

<sup>1</sup> Інститут гідробіології НАН України, Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет

Поступила 19.10.17