



УДК 504.453.054(477.84)

Важкі метали у малих річках Тернопільщини з різним рівнем антропогенного навантаження

О.І. Прокопчук, В.В. Грубінко

Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка, Тернопіль, Україна

Проаналізовано динаміку вмісту та особливості міграції важких металів (Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Pb) у воді малих річок Тернопільщини. Концентрація кобальту не перевищує гранично допустимого рівня, тоді як вміст інших металів перевищує норму від 2 до 14 рибогосподарської ГДК. Найбагатші поверхневі води Тернопільщини на сполуки феруму та мангану, у першу чергу це пов'язано з літологічним складом порід басейнів досліджуваних річок. Перевищення концентрацій Mn і Fe у воді річок зумовлене також наявністю цих елементів в абіотичних складових долин, зокрема, у місцях рудопроявів феруму та мангану, алювіальних відкладах, оглеєних ґрунтах із закисними сполуками металів, а також вимиванням елементів із гірських порід, ґрунту та лісової підстилки. Підвищений уміст досліджуваних металів у водоймах спричинений природними факторами (протікання річки в місцях залягання руд і вимивання останніх, реакція ґрунтового розчину, потрапляння металів у водойми з підземним стоком), антропогенними (стічні води промислових підприємств, сільськогосподарські змиви, згоряння палива, скидання ТПВ) та гідрохімічними факторами власне гідроекосистеми (споживання та вивільнення металу гідробіонтами, рН водного середовища, надходження металу із донних відкладів, вивільнення металів зі складу органічних комплексних сполук, метилювання неорганічних сполук металів). Здійснено порівняльний аналіз ступеня забруднення води малих річок Тернопільщини важкими металами. Найзабрудненіша річка за вмістом біогенних та небіогенних важких металів – Золота Липа, а найчистіша – р. Стрипа, що дозволяє рекомендувати використовувати склад її води як референтний показник для регіональної оцінки екологічного стану поверхневих вод.

Ключові слова: гідроекосистема; важкі метали; вода; гранично допустима концентрація

Heavy metals in the small rivers of Ternopil region under different types of anthropogenic pressure

O. Prokopchuk, V. Hrubinko

Ternopil National Pedagogical University named after Volodymyr Gnatyuk, Ternopil, Ukraine

The dynamic of content and peculiarities of migration of heavy metals in small rivers of Ternopil region were analyzed (Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Pb). It was determined that cobalt does not exceed maximum permissible levels, whereas the content of other metals exceed these levels at rates from 2 to 42 times the emission limit set by the fishing industry. The waters of Ternopil region are the richest in the compounds of iron and manganese by virtue of the lithological content of the researched water basins. The excess in Mn and Fe concentration in river water is caused by occurrence of these elements in abiotic components of river valleys, particularly in areas with iron and manganese, alluvial deposits, clay soils with ferrous metal compounds and leaching of elements from rock, soil and forest litter. As our research showed, increased metal content in water basins is caused by natural factors (river running through areas with ore and where leaching of ore occurs it, reaction of interstitial water, metals appearing in ground water run-off), anthropogenic (waste waters of industrial plants, agricultural outwash, fuel combustion) and hydrochemical factors of the hydroecosystem itself (consumption and releasing of metals by hydrobionts, aquatic habitat pH, metals coming in from ground sediments, metals released from complexes with organic compounds, methylation of non-organic metal compounds). A comparative analysis of the pollution levels of Ternopil region water basins by heavy metals was completed. It was determined that the river most heavily contaminated by the content of nutrients and non-biogenic HM is the Zolota Lypa and the cleanest is the River Strypa, which allows us to recommend the use of water composition as a reference indicator in assessing the ecological state of the region's surface waters.

Keywords: hydroecosystem; heavy metals; water; emission limit

Вступ

Якість води – обмежний фактор водокористування на тлі різкого зростання попиту на прісну воду загалом (Myslyva and Kot, 2011). Особливо в останні роки якість природного середовища погіршують важкі метали (ВМ), що вважаються найнебезпечнішими для біоти у зв'язку з токсичністю та здатністю накопичуватися в їх організмах (Brygadyrenko and Ivanyshyn, 2014, 2015; Nasrabadi, 2015; Tsvetkova et al., 2016). Вони належать до класу консервативних забруднювальних речовин, що не використовуються та не розкладаються у процесі міграції трофічними ланцюгами, володіють мутагенною та токсичною дією, значно знижують інтенсивність перебігу біохімічних процесів у водних організмів (Malik et al., 2014; Hu et al., 2014; Abubakar et al., 2015). Деякі з них токсичні навіть за дуже низьких концентрацій (Niu et al., 2015), а такі важливі мікроелементи як Fe, Cu і Zn за високих концентрацій також можуть бути біологічно небезпечними (Manoj et al., 2012).

Важкі метали можуть потрапляти у водойми з різних джерел (Fatiev and Pashchenko, 2003; Kulbachko et al., 2011), однак серед усіх виділяють два основні шляхи їх надходження: природний і антропогенний (Nzeve et al., 2015). Метали – природні складові водного середовища. Деякі з них, наприклад Fe, Mn, Zn, Co, Mo, завжди присутні в низьких концентраціях у водному середовищі. Природні джерела можуть включати ерозію рудопроїв, перенесення металовмісного пилю вітром, лісові пожежі тощо (Naveedullah et al., 2014). До антропогенних джерел, основа яких – процеси індустріалізації та урбанізації, належать згоряння палива, видобування корисних копалин, вихлопні гази транспорту, скидання твердих побутових відходів (ТПВ), застосування ВМ у складі добрив і пестицидів, рекреація тощо (Reza and Singh, 2010; Malassa et al., 2013; Bichi and Bello, 2013; Nazir et al., 2015; Song et al., 2015; Orubite et al., 2015).

Акумуляція ВМ у водоймах залежить від геологічної структури порід, типу водойми, її гідрологічного режиму, сезонних коливань фізико-хімічних показників води та активності біотичних складових гідроекосистеми (Mur and Ramamurti, 1987; Kholopov, 2003). Вони просочуються у підземні води, рухаючись уздовж водних шляхів, і, в кінцевому результаті, проникають у водоносні горизонти або змиваються стоком у поверхневі води, унаслідок чого забруднюється як вода, так і прибережні ґрунти (Duruibe et al., 2007). Доволі часто ВМ можуть надходити у питні води (Wogu and Okaka, 2011). Відомо (Opp et al., 2015), що ВМ сорбуються завислими речовинами та, осідаючи у бенталі, можуть накопичуватися протягом десятків років. При цьому основним шляхом забруднення стає комплексоутворення металів із гумусовими речовинами (Stanko, 2012).

Моніторинг ВМ, вивчення процесів їх накопичення та міграції, виявлення факторів, якими ці процеси визначаються, – одні з важливих питань як для оцінки безпеки навколишнього середовища, так і для здоров'я людей (Kar et al., 2008). Регіональне забруднення малих річок важкими металами спричинює погіршення якості води у середніх і великих річках, що створює серйозну небезпеку для здоров'я населення (Snizhko, 2001).

З огляду на зазначене, мета дослідження – здійснити порівняльний аналіз ступеня забруднення води малих річок Тернопільщини важкими металами залежно від рівня антропогенного навантаження на екосистеми.

Матеріал і методи досліджень

Об'єкт дослідження – природні води малих річок Тернопільської області. Тернопільщина належить до Волино-Подільського артезіанського басейну. Середня густина річкової сітки – 0,48 км/км². В області нараховується понад 2 400 річок і потічків, переважна більшість із яких належить до категорії найменших (довжина до 25 км) (Svynko, 2007). У басейнах лівих приток Дністра переважають іони HCO_3^- – 260 мг/дм³ та Ca^{2+} – 70 мг/дм³. Менше SO_4^{2-} – 21,0 мг/дм³, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ – 12 мг/дм³, Cl^- – 10 мг/дм³, Mg^{2+} – 10 мг/дм³. Води Тернопільщини мають добру якість та різко виражений гідрокарбонатний склад. Правда, за останні роки зафіксовано тенденцію до підвищення концентрації біогенних компонентів за рахунок азоту та фосфору, що є наслідком господарської діяльності людини (Syvyi and Tsaryk, 2011). Значна густина річкової сітки, маловодність, низька захищеність підземних горизонтів унаслідок домінування у підстилкових породах вапняків, крейди, гіпсів – причини недостатньої захищеності водних ресурсів від забруднення (Tsaryk, 1993). Головні забруднювачі водойм області – підприємства харчової промисловості (цукрові заводи, молокозаводи, м'ясокомбінати, спиртзаводи, концентрато-дріжджовий комбінат), комунально-побутові стоки та стоки тваринних ферм, змив із сільськогосподарських угідь (Tsaryk, 1993; Syvyi and Tsaryk, 2011).

Для проведення дослідження на території Тернопільської області умовно виділено чотири типи територій, що відрізняються рівнем антропогенного навантаження: рекреаційна – РТ (49°13'46" N, 26°11'55" E), аграрна – АТ (49°01'55" N, 25°22'56" E), урбанізована – УТ (49°29'15" N, 25°34'51" E) та техногенно трансформована – ТТ (49°24'35" N, 24°57'09" E) території. До рекреаційної території віднесено Гусятинський район із річкою Збруч у межах природного заповідника «Медобори». Як аграрну територію обрано один із найрозораніших районів області – Бучацький, який характеризується активним веденням землеробства та тваринництва. На даній території досліджували річку Стрипу. До урбанізованої території включено м. Тернопіль із річкою Серет, а до техногенно трансформованої – Березанський район, який характеризується значним розвитком промисловості та транспортної мережі, з річкою Золота Липа (рис. 1). Виокремлення вищезазначених територій здійснено згідно з еколого-географічним районуванням Тернопільської області, розробленим на основі впливу господарської діяльності людини на навколишнє середовище (Yankovska, 2003).

Проаналізовано 512 проб води з річок Тернопільщини, відібраних упродовж травня – вересня 2014 року. Зразки води відбирали по різних створах Тернопільської області відповідно до рівня антропогенного навантаження території. Методику вибору місць відбору проб викладено в (Lure, 1973; Leite and Lure, 1975; Antyrchuk and Kireeva, 2005). Проби води відбирали із середини річки з поверхневого горизонту водойм із глибини 0,5–0,7 м за

допомогою пластикових пробовідбірників об'ємом 1 дм³. Воду фільтрували через мембранний фільтр із діаметром пор 0,45 мкм, концентрували до 10 разів і визначали вміст ВМ методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115 М1, С-600 за відповідних довжин хвиль, що відповідали максимуму поглинання кожного з досліджуваних металів згідно зі стандартними ме-

тодиками (Novikov et al., 1990). Вміст металів виражали в мг/дм³ досліджуваних зразків. Отримані дані зіставляли згідно з гранично допустимими концентраціями досліджуваних металів: ГДК(Zn)_{рибгосп.} = 0,01 мг/дм³, ГДК(Mn)_{рибгосп.} = 0,01 мг/дм³, ГДК(Fe)_{рибгосп.} = 0,1 мг/дм³, ГДК(Pb)_{рибгосп.} = 0,01 мг/дм³, ГДК(Co)_{рибгосп.} = 0,05 мг/дм³, ГДК(Ni)_{рибгосп.} = 0,01 мг/дм³.

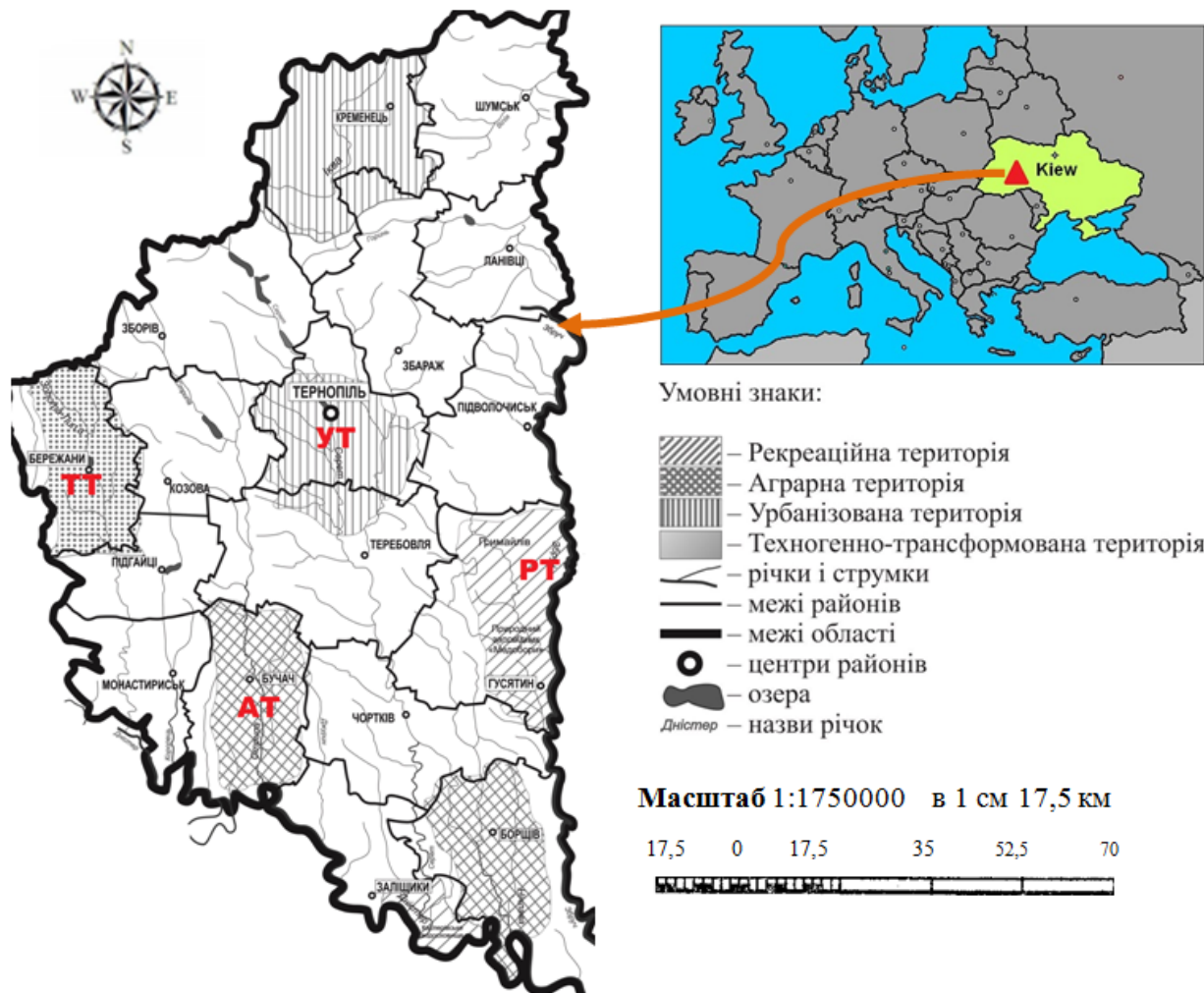


Рис. 1. Картохема дослідних територій Тернопільської області з різним рівнем антропогенного навантаження: 1 – рекреаційна територія (РТ), 2 – аграрна територія (АТ), 3 – урбанізована територія (УТ), 4 – техногенно навантажена територія (ТТ)

Статистичну обробку одержаних експериментальних даних проведено із застосуванням пакета прикладних програм Statistica 6.0.

Результати дослідження

Порівняння середнього вмісту ВМ та рН води малих річок Тернопільщини з різним рівнем антропогенного навантаження наведено у таблиці. 1.

Цинк. У водоймах із РТ, АТ і ТТ вміст цинку зростає із травня до серпня та падає у вересні. На УТ концентрація елемента знижувалася з травня до червня, зростала у серпні та знов падала у вересні. На РТ у травні та червні вміст елемента був відносно низьким

(0,009 мг/дм³), а в наступні місяці незначно зріс, що, однак, перевищило норму ГДК_{рибгосп.} у 1,4 та 1,3 рази відповідно. На АТ, подібно як на РТ, вміст металу у весняно-літні місяці був низьким, зріс у серпні та вересні – 0,016 та 0,015 мг/дм³ відповідно, що перевищило показники ГДК_{рибгосп.} у 1,6 та 1,5 рази. У водоймі на ТТ вміст цинку перевищив показники ГДК_{рибгосп.} у червні в 1,2 рази, у серпні – у 2,7 рази та у вересні – в 1,2 рази. На УТ вміст Zn у травні перевищив показник ГДК_{рибгосп.} в 1,2 рази, у серпні – у 2,7 рази та у вересні – в 1,3 рази.

Манган. Для водойм із РТ і УТ характерне поступове зростання вмісту мангану з травня до вересня, а для АТ та ТТ – зниження. На всіх територіях прослідкували значне перевищення норми ГДК_{рибгосп.}. На РТ концентрація елемента збільшилася з 0,098 у травні до 0,428 мг/дм³ у

вересні, що перевищило допустимі концентрації у 3,3 та 14,0 раза відповідно. На УТ у травні вміст мангану не перевищував ГДК_{рибгосп.}, а в наступні три місяці – перевищив у 2,6, 4,1 та 6,1 раза. Щодо вмісту Mn у річковій воді

аграрної території спостерігали максимальне перевищення у червні (4,2 раза), а мінімальне – у вересні (2,5 раза). У водоймі з ТТ концентрація елемента перевищувала ГДК_{рибгосп.} у травні (7,5 раза), а найменше – у вересні (4,3 раза).

Таблиця 1

Сезонні зміни середніх концентрацій (мг/дм³) важких металів і рН води у малих річках Тернопільщини з різним рівнем антропогенного навантаження (M ± m; n = 4)

Показник	Місяць	Середнє значення показника та похибка			
		РТ	АТ	ТТ	УТ
рН	травень	8,14 ± 0,02	8,94 ± 0,02	8,27 ± 0,01	8,15 ± 0,06
	червень	7,20 ± 0,03	9,18 ± 0,01	8,45 ± 0,12	7,61 ± 0,01
	серпень	7,60 ± 0,07	6,96 ± 0,13	6,64 ± 0,05	6,94 ± 0,11
	вересень	7,23 ± 0,11	8,12 ± 0,07	6,97 ± 0,13	7,37 ± 0,09
Zn	травень	0,009 ± 0,000	0,006 ± 0,002	0,009 ± 0,000	0,012 ± 0,002
	червень	0,010 ± 0,001	0,008 ± 0,003	0,012 ± 0,002	0,006 ± 0,001
	серпень	0,014 ± 0,004	0,016 ± 0,004	0,027 ± 0,001	0,027 ± 0,005
	вересень	0,013 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,012 ± 0,000	0,013 ± 0,001
Mn	травень	0,033 ± 0,003	0,041 ± 0,007	0,075 ± 0,004	0,003 ± 0,019
	червень	0,085 ± 0,036	0,042 ± 0,052	0,055 ± 0,011	0,026 ± 0,006
	серпень	0,092 ± 0,083	0,027 ± 0,008	0,063 ± 0,014	0,041 ± 0,017
	вересень	0,140 ± 0,019	0,025 ± 0,011	0,043 ± 0,012	0,061 ± 0,016
Fe	травень	0,783 ± 0,022	0,558 ± 0,039	0,922 ± 0,401	0,338 ± 0,056
	червень	0,484 ± 0,093	0,406 ± 0,207	0,507 ± 0,072	0,223 ± 0,021
	серпень	0,599 ± 0,314	0,246 ± 0,052	0,809 ± 0,020	0,332 ± 0,132
	вересень	0,884 ± 0,067	0,294 ± 0,050	0,450 ± 0,047	0,371 ± 0,071
Pb	травень	0,055 ± 0,015	0,069 ± 0,015	0,119 ± 0,004	0,091 ± 0,027
	червень	0,031 ± 0,001	0,063 ± 0,032	0,085 ± 0,068	0,105 ± 0,017
	серпень	0,057 ± 0,006	0,049 ± 0,005	0,012 ± 0,016	0,027 ± 0,006
	вересень	0,092 ± 0,013	0,069 ± 0,018	0,065 ± 0,047	0,053 ± 0,019
Co	травень	0,008 ± 0,000	0,010 ± 0,002	0,012 ± 0,000	0,013 ± 0,003
	червень	0,017 ± 0,002	0,023 ± 0,004	0,016 ± 0,003	0,017 ± 0,001
	серпень	0,016 ± 0,004	0,013 ± 0,002	0,015 ± 0,002	0,019 ± 0,000
	вересень	0,021 ± 0,002	0,027 ± 0,003	0,014 ± 0,003	0,02 ± 0,002
Ni	травень	0,016 ± 0,004	0,019 ± 0,004	0,019 ± 0,002	0,024 ± 0,003
	червень	0,034 ± 0,002	0,036 ± 0,002	0,029 ± 0,004	0,032 ± 0,005
	серпень	0,012 ± 0,002	0,037 ± 0,004	0,026 ± 0,002	0,017 ± 0,000
	вересень	0,022 ± 0,001	0,027 ± 0,002	0,019 ± 0,000	0,022 ± 0,002

Ферум. У річках із РТ та УТ спостерігали поступове збільшення вмісту феруму до вересня (0,884 на РТ та 0,371 мг/дм³ на УТ), що перевищило ГДК_{рибгосп.} у 8,8 та 3,7 раза відповідно. На АТ зафіксували зниження вмісту металу з травня до серпня та незначне підвищення у вересні, однак найбільшим було перевищення ГДК_{рибгосп.} у травні – у 5,6 раза. У водоймі на ТТ вміст феруму різко знизився з травня до червня, значно зріс у серпні та знову знизився у вересні. Найвищим було перевищення ГДК_{рибгосп.} у травні – у 9,2 раза.

Плюмбум. У водоймі з РТ прослідкували зниження вмісту плюмбуму з травня до червня та зростання до вересня. На АТ відмічаємо зменшення вмісту плюмбуму з травня до серпня та зростання у вересні. У водоймі з ТТ зафіксували максимальний вміст металу у травні (0,119 мг/дм³), що перевищило ГДК_{рибгосп.} у 1,2 раза, мінімальні показники – у серпні та підвищення – у вересні. На УТ спостерігали зростання концентрації елемента з травня до червня, мінімум – у серпні та зростання – у вересні.

Кобальт. Динаміка вмісту кобальту у воді річок із РТ та АТ характеризувалася підвищенням його вмісту із травня до червня, незначним зменшенням у серпні та підвищенням у вересні. На ТТ зафіксували зростання

вмісту металу з травня до червня та зменшення до вересня. Для УТ характерне поступове підвищення вмісту елемента з травня до вересня. На жодній із досліджуваних територій не зафіксували перевищення ГДК_{рибгосп.}

Нікель. У річках з АТ і ТТ спостерігали незначне зростання вмісту нікелю з травня до серпня та зменшення – у вересні. На РТ і УТ зафіксували зростання вмісту металу з травня до червня, зменшення – у серпні та незначне зростання – у вересні. На всіх територіях концентрація нікелю перевищувала ГДК_{рибгосп.} від 1,1 (у серпні на РТ) до 3,7 раза (у серпні на АТ).

Обговорення результатів дослідження

Цинк. За вмістом у поверхневих прісних водах серед мікроелементів він посідає друге місце після мангану. Основні джерела надходження цинку у поверхневі прісні води – процеси руйнування та розчинення гірських порід та мінералів, головним чином сфалериту ZnS, сульфідних комплексів і залізних руд. Значна кількість цинку надходить у результаті господарської діяльності людини. Особливо високим вмістом цього металу характеризуються стічні води рудозбагачувальних фабрик, гальванічних цехів багатьох підприємств, виробництв пергаментного

паперу, мінеральних фарб, штучного волокна тощо (Linnik, 1986). Важливе джерело цинку – спалювання деревини та відходів (Mur and Ramamurti, 1987). У поверхневих водах основне місце у зв'язуванні цинку належить гумусовим речовинам, які містяться у донних відкладах у високих концентраціях. Найдетальніше вивчені гуматні та фульватні комплекси цинку. Міцність комплексів металу з гумусовими речовинами залежить від кислотності середовища та зростає зі збільшенням рН. Наприклад, ступінь закомплексованості цинку за рН = 6,5 становить 2,2–8,3%, а за рН = 8,9 – 31,5–64,5% (Linnik, 1986). Оскільки цинк – біогенний метал, можна передбачити його активне засвоєння фітогідробіонтами з настанням вегетаційного періоду, оскільки іони цинку беруть участь у ключових реакціях фотосинтезу (Romanenko, 2001).

Зміна вмісту цинку у воді річок РТ, АТ і ТТ характеризується подібною динамікою. У травні, у пік активної вегетації гідробіонтів (у нашому випадку фітопланктону, фітобентосу та вищих водних рослин) та їх активному фотосинтезі з поглинанням вуглекислоти, відбувається піддуговування води. У зв'язку із цим, концентрація цинку мінімальна для водойм усіх досліджуваних територій. У червні, у зв'язку з кліматичними умовами територій та гідрохімічними особливостями водойм з АТ і ТТ, рівень рН збільшився, що зумовило хоча і невелике, але підвищення вмісту цинку. На РТ концентрація елемента також незначно зросла. На УТ, порівняно із травнем, у червні вміст цинку значно знизився, що може бути свідченням прискорених процесів вегетації фітогідробіонтів у зв'язку з високими (на 3,5 °С більше, ніж на ТТ) температурами води. Основні забруднювачі води цинком на УТ – промислові стічні води м. Тернопіль. У другій половині літа за максимальної температури води настає новий період бурхливого розвитку фітопланктону та друге «цвітіння» води, що мало б викликати наступне зниження концентрації цинку у воді. Однак ми спостерігали зворотне явище: підвищення вмісту елемента у водоймах області. Це, на нашу думку, пов'язано з гідрохімічними особливостями досліджуваних річок, зокрема, рівнем рН води. У серпні на АТ, ТТ і УТ водневий показник коливався у межах 6,64–6,96 моль/л, що може свідчити про вивільнення цинку з комплексів з органічними речовинами та, відповідно, збільшення його концентрації у воді. На РТ, незважаючи на рН, яке дорівнювало 7,6 моль/л, вміст цинку також зріс. У вересні концентрація елемента впала, що пояснюємо активним споживанням цинку протягом літа водною біотою та, певною мірою, його закомплексованістю з гумусовими речовинами.

Манган. Серед важких металів манган – один із найпоширеніших елементів у земній корі, посідає третє місце після феруму та титану. Він належить до біологічно активних елементів, бере участь у процесах фотосинтезу, в реакціях фотолізу води та виділення кисню, реоксидації заліза у поживному розчині та клітині рослин тощо. Основні джерела надходження мангану у поверхневі води – залізомарганцеві руди та деякі інші мінерали, які містять манган, стічні води марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості, шахтні води тощо. Значна кількість мангану надходить у процесі відмирання та

розкладання гідробіонтів, особливо синьо-зелених та діатомових водоростей, а також вищих водних рослин. Комплекси мангану з гумусовими речовинами не достатньо стійкі, порівняно з міцністю гуматних або фульватних комплексів інших катіонів металів. Зв'язування Mn^{2+} , як і інших металів, у комплекси з фульвокислотою зростає за підвищених значень рН середовища. У поверхневих прісних водоймах вміст мангану визначається сукупною дією факторів, таких як окисно-відновна ситуація у водоймі, рН середовища, наявність комплексуювальних речовин, інтенсивність процесів адсорбції на зважених частках тощо. Як правило, манган здатний накопичуватися у водному середовищі в основному за рахунок зниження Eh і рН; на відміну від інших мікроелементів, для нього характерні невисокі показники ступеня закомплексованості. Здатність мангану до окиснення та широко розвинуті процеси адсорбції сприяють його накопиченню у донних відкладах. Процеси окиснення та відновлення різних сполук мангану не є суто фізичними, суттєва роль у них належить мікроорганізмам (Linnik, 1986).

Значне перевищення $GDK_{\text{рибогосп.}}$ мангану у поверхневих водах Тернопільщини (у 14 разів), у першу чергу, зумовлене наявністю цього металу в незначній кількості в усіх гірських породах (Syvyi and Tsaryk, 2011). Незначні рудопрояви марганцю відомі серед відкладів неогенового віку на Бережанщині (ТТ), що містяться серед глинисто-мергельних порід баденського ярусу. У Бережанському районі також розвідані запаси мергелю, вапняків, пісковиків. У Буцацькому районі (АТ) залягають значні поклади пісковиків і вапняків. Родовища кварцових пісків зосереджені в Тернопільському районі (УТ) (Tsaryk, 1993). Окрім того, чорноземи опідзолені, які займають значні площі на УТ, у тих місцях, де ґрунтові води залягають неглибоко, піддаються оглеєнню, внаслідок чого виникають токсичні речовини (закисні сполуки заліза, марганцю).

Незначні концентрації мангану у травні на РТ, АТ і УТ пояснюємо залуженням води (рН = 8,14–8,94) у зв'язку з вегетацією гідробіонтів. Високі концентрації елемента спостерігали на ТТ, що, на нашу думку, зумовлено надходженням мангану із донних відкладів. У червні на РТ, АТ і ТТ спостерігали зростання вмісту елемента, що може бути пов'язано з незначним зниженням рН середовища та посиленням міграції металу із донних відкладів унаслідок цього. На ТТ у червні спостерігали зменшення вмісту елемента у воді. У серпні на РТ, ТТ і УТ, подібно, як і в червні, вміст мангану зростав (зниження рН до 6,64 на ТТ). На АТ, незважаючи на низький показник рН (6,96), вміст елемента був низьким. У вересні на РТ і УТ вміст мангану зріс, що зумовлено надходженням елемента у процесі відмирання та розкладання гідробіонтів, особливо синьо-зелених і діатомових водоростей, а також вищої водної рослинності. На АТ і ТТ концентрація елемента впала, тому можна припустити, що елемент акумулювався у донних відкладах і прибережних ґрунтах, а підвищення рівня рН прискорило цей процес.

Ферум відіграє надзвичайно важливу роль у життєдіяльності водних організмів і значною мірою засвоюється ними. Він – важливий елемент для водоростей, вищих водних рослин та інших представників гідробіонтів. Високий кларк заліза у земній корі (4,65%) зумовлює

наявність цього металу як незамінного компонента у природних водах. До природних процесів, які зумовлюють надходження сполук феруму в поверхневі води, відносять, перш за все, процеси хімічного вивітрювання гірських порід. Значна його кількість надходить у водойми з підземним стоком, із виробничими та сільськогосподарськими стічними водами. Як і для інших ВМ, зв'язування феруму в комплекси фульвокислотами сильніше, ніж із гуміновими кислотами. Найбільшою стійкістю фульватні комплекси досліджуваного елемента характеризуються в кислому та слабокислому середовищах. Багато дослідників відмічають високу кореляцію між вмістом феруму та розчиненими органічними речовинами для вод річок. Особливо це проявляється у водах із високим вмістом гумусових речовин (Linnik, 1986). Вміст феруму у воді також залежить від характеру водоносного середовища. Зростанню вмісту металу сприяють погані умови інфільтрації атмосферних опадів через слабопроникні шари, мала швидкість фільтрування води, високий вміст феруму в мінеральному складі порід, наявність органічних речовин (наприклад торфів, органічних мулів), кисла реакція середовища. Інший чинник – хімічний склад води, зокрема, наявність у ній гумінових кислот, діоксиду вуглецю та оксисену.

Походження феруму у воді може бути мінеральним або органічним. Воно може бути наслідком розкладання та окиснення у зоні звітрування первинних мінералів, що вміщують даний метал. У четвертинних утворах, зокрема, алювіальних, які вміщують багато лімоніту та органічних речовин, саме цей шлях збагачення води ферумом, імовірно, найпоширеніший. У неглибоких водах, що контактують із болотами, мочарами, багнами тощо, ферум може бути у вигляді органічних сполук (головним чином гумусових). Води цих середовищ містять гумінові кислоти, які міцно та тривало зв'язують елемент (Syvvi, 2004). Обмін ферумом між донними відкладами та водою відбувається рахунок вільних (гідратованих) іонів Fe^{2+} і комплексних сполук з органічними речовинами, що зумовлено процесами відновлення та комплексоутворення за участю фульвокислот (Linnik and Zhezheria, 2011).

У нашому дослідженні перевищення концентрації феруму у водоймах Тернопільщини до 9,21 ГДК_{рибгосп} спричинене, у першу чергу, присутністю досліджуваного металу у невеликих кількостях у всіх породах, що входять до складу земної кори (Syvvi, 2004). Незначні рудопрояви заліза трапляються у північних районах Тернопільської області, що, однак, не виявляє зацікавлення з погляду на об'єкти нашого дослідження (Syvvi and Tsaryk, 2011). До уваги варто взяти поклади пісковиків у Бучацькому районі, кварцових пісків у Тернопільському районі, гравію в долині та на прибережних схилах Серету, Золотої Липи, які, порівняно з іншими покладами осадового походження, містять у своєму складі значні концентрації сполук феруму (Tsaryk, 1993). Серед ґрунтовірних порід в області значне місце займають алювіальні відклади, на яких у долинах річок утворилися лучні, лучно-болотні та торфоболотні ґрунти, які вміщують багато лімоніту та органічних речовин. Тому з упевненістю можна констатувати той факт, що абіотичні складові долин річок Тернопільської області значно багатіші на сполуки фе-

руму. Оскільки на вміст досліджуваного металу у водоймах впливає кисла реакція середовища, до уваги слід узяти типи ґрунтів, які складають басейни та долини русел досліджуваних річок. Так, ясно-сірі ґрунти, які займають значні площі на АТ, мають кислу реакцію ґрунтового розчину (рН сольової витяжки становить 5,1–5,6), а чорноземи опідзолені (УТ) та темно-сірі опідзолені ґрунти – слабокисло реакцію. У місцях, де ґрунтові води залягають неглибоко, ґрунти, особливо з кислою реакцією, піддаються оглеєнню, внаслідок чого можуть виникати закисні сполуки заліза, які можуть вимиватися у водойми.

Загалом, динаміка вмісту феруму у досліджених водоймах значно нагадує таку як для мангану, адже ці два елементи близькі як за фізико-хімічними властивостями, так і за відношенням до біоти. В усіх водоймах у травні спостерігали високі концентрації елемента, незважаючи на залуженість води, що можна пояснити надходженням феруму із донних відкладів і накопиченням його у товщі води. У червні зафіксували зменшення вмісту металу, що, на нашу думку, спричинене комплексоутворенням металу з участю розчинених органічних речовин. До кінця літа ступінь зв'язування металів у комплекси зростає, тому у водоймі з АТ у серпні концентрація елемента зменшується. Натомість, у воді річок із РТ, ТГ і УТ спостерігали зростання вмісту феруму, що пов'язано із незначним вивільненням сполук феруму із донних відкладів та, можливо, вимиванням металу внаслідок значної кількості опадів із порід. У вересні, у процесі відмирання та розкладання гідробіонтів та вищих водних рослин, уміст феруму зростає, зокрема, у воді з РТ, АТ і УТ. Оскільки площа ТГ зайнята під лучними ґрунтами, поведінка елемента тут доволі своєрідна. Зокрема, у вересні відмічено зменшення концентрації металу, незважаючи на зниження рН до 6,97, що може свідчити про подальше зв'язування феруму у комплекси з фульвокислотами та акумулювання його у донних відкладах.

Плюмбум належить до малопоширених елементів, це один із сильних токсикантів для живих організмів. У природі елемент зустрічається у вигляді ендегенних (галеніт PbS) і екзогенних (англезит $PbSO_4$, церусит $PbCO_3$) мінералів. Розчинення цих мінералів – одне з природних джерел надходження металу в поверхневі води. Значне підвищення вмісту плюмбуму у природному середовищі, у тому числі у поверхневих водах, пов'язане з його широким використанням у промисловості. Антропогенні джерела забруднення поверхневих вод сполуками даного елемента – згоряння вугілля, використання тетраетилсвинцю як антидетонатора у моторному паливі, а також винесення у водойми зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик, металургійних підприємств, хімічних підприємств і шахт. Застосовують плюмбум також у виробництві водопровідних труб, фарб, акумуляторів, різних металічних виробів, хімічних препаратів, як будівельний матеріал, для лиття тощо. Високі концентрації плюмбуму спостерігаються поблизу доріг та міст, що пов'язано зі спалюванням бензину.

Плюмбум відносно легко вступає в реакції з головними макрокомпонентами природних вод, утворюючи важкорозчинні сполуки (карбонати, сульфати, сульфіді, гідроксиди). Однак навіть незначне зниження рН середовища збільшує розчинність сполук свинцю (Linnik,

1986). Неорганічні сполуки свинцю у донних відкладах в анаеробних умовах зазнають метилювання за участі мікроорганізмів, що являє собою небезпеку для водної біоти. Значна частина пловбуму пов'язана з гуміновими кислотами, які відіграють велику роль у процесах сорбції цього елемента із води. У кислому середовищі гумінові кислоти сорбують пловбум інтенсивніше, ніж у лужному (Mur and Ramamurti, 1987). Немале значення в комплексотворенні зі свинцем відіграють поверхнево-активні речовини (ПАР), за наявності яких ступінь закомплексування свинцю досягає 3–12%.

У водоймах із РТ, АТ і ТТ концентрація пловбуму у червні знизилась порівняно із травнем, що може бути свідченням його активного та подальшого акумулювання гідробіонтами та наступного перерозподілу серед складових трофічного ланцюга (зоопланктоном, рибами). Підвищення вмісту елемента у воді з УТ можна пояснити його надходженням зі стічними водами промислових підприємств Тернополя з високим вмістом ПАР. У серпні на АТ зі зменшенням рН середовища до 6,96 вміст елемента знизився, що пов'язуємо з інтенсивною сорбцією пловбуму гуміновими кислотами. Натомість у водоймах із РТ, ТТ і УТ концентрація досліджуваного металу зросла. На нашу думку, значна концентрація пловбуму у серпні пов'язана із процесом метилювання неорганічних сполук свинцю у донних відкладах, що сприяє мобілізації елемента з мулу. Як відомо, рослини восени, поглинувши деяку кількість ВМ, за течією води опускаються в нижні ділянки водойми. Там, відмираючи, вони викликають вторинне забруднення води, віддаючи їй ВМ, біогенні елементи та органічні речовини (Humeniuk, 2003). Тому у вересні у водоймах з усіх досліджуваних територій концентрація пловбуму значно зросла, що можна пояснити вивільненням елемента з відмерлих рослин.

Кобальт у природі зустрічається у сполуках з арсеном у вигляді мінералів. Сполуки кобальту попадають у поверхневі води в результаті вилуговування мідно-колчеданних руд, екзогенних мінералів і порід, із ґрунтів під час розкладання мертвих організмів тощо. Кобальт належить до біологічно активних металів і завжди міститься в організмах тварин і рослин. У невеликих кількостях він впливає на важливі фізіологічні процеси життєдіяльності останніх (інтенсивність фотосинтезу, дихання, водообмін). Фізіолого-біохімічна роль кобальту полягає у підвищенні активності різних ферментів. Входячи до складу вітаміну В₁₂, кобальт активно впливає на надходження азотистих речовин, збільшення вмісту хлорофілу та аскорбінової кислоти, активізує біосинтез і підвищує вміст білкового азоту у рослинах. Разом із тим, підвищені концентрації сполук кобальту токсичні (Linnik, 1986; Yehorova, 2014). Поведінка кобальту у природних водах має багато спільного з поведінкою нікелю. Кобальт може утворювати комплекси з гумусовими речовинами, інтенсивність утворення яких значною мірою залежить від рН середовища. Максимальна комплексотвірність здатність фульвокислот відносно іонів Co²⁺ проявляється за рН = 6,5–8,0 (Linnik, 1986).

Із травня по червень у водоймах усіх досліджуваних територій спостерігали зростання вмісту кобальту, що можна пояснити таким. Влітку має місце надходження ВМ у водне середовище з донних відкладів та їх акуму-

ляція водною рослинністю внаслідок фізичного (хвилі, течії, пониження та підвищення рівня води) чи антропогенного впливів, які викликають збільшення концентрації вільних іонів елемента (Humeniuk, 2003). У серпні у воді річок із РТ, АТ і ТТ зафіксували зниження концентрації кобальту, що можна пояснити зв'язуванням металу в аніонні комплексні сполуки з фульвокислотами (Linnik and Zaporozhets, 2005). У водоймі з УТ спостерігали зростання вмісту елемента, що може бути наслідком як природних, так і антропогенних факторів. Причиною зростання вмісту кобальту у воді з РТ, АТ і УТ восени може бути як його вивільнення з відмираючої біоти, так і невисока стійкість комплексів металу з органічними речовинами природних вод (Linnik, 1986). У вересні у водоймі з ТТ спостерігали зменшення концентрації кобальту. Як відомо, цей метал належить до найважливіших біологічно-активних речовин. Тому можна передбачити, що протягом весни, літа та осені сполуки кобальту були використані водною біотою (Humeniuk, 2003).

Нікель – малопоширений метал, який у природних умовах зустрічається у вигляді сполук з арсеном і сіркою. Основне джерело антропогенного надходження нікелю у природні води – спалення дизельного пального (57% загального антропогенного надходження). Одне з найбільших джерел забруднення нікелем – стічні води цехів нікелювання, заводів синтетичного каучуку, нікелевих збагачувальних фабрик, підприємств хімічної промисловості, спалювання вугілля (Linnik, 1986). Окрім того, метал використовують у гальванопластиці (виробництво бамперів і оздоблювальних деталей автомобілів, побутових приладів і водопровідних арматур), виробництво нікель-кадмієвих батарей для різноманітних джерел живлення та цинково-нікелевих кислотних акумуляторів, для нанесення кераміки на метал, як катализатор у виробництві харчових жирів, в обладнанні для отримання сонячної енергії (Mur and Ramamurti, 1987). Високі концентрації нікелю характерні для вод річок і озер у місцях залягання нікельмісних гірських порід, сульфідних родовищ. За рН = 6,0–7,0 практично весь нікель міститься у складі фульватних комплексів. За рН > 8,0 деяка частина нікелю представлена у вигляді гідросокомплексів, які домінують під час переходу у більш лужне середовище. Відносно невисокий ступінь закомплексованості нікелю в умовах природних вод пов'язаний із конкурентним зв'язуванням фульвокислот іншими металами, серед яких найбільший внесок в утворення комплексних сполук вносять ферум і купрум. Концентрація нікелю може знижуватися у результаті випадання в осад таких сполук як ціаніди, сульфідні, карбонати або гідроксиди (при підвищенні значень рН), за рахунок споживання його водними організмами та процесів адсорбції (Sukhodolska and Prokopchuk, 2015).

Підвищення вмісту нікелю у червні, порівняно із травнем, може бути зумовлене невисоким ступенем його закомплексованості. У серпні у водоймах із РТ, ТТ і УТ за рН = 6,64–7,60 зафіксували зниження концентрації елемента, що пов'язано зі зв'язуванням металу в комплекси із фульвокислотами. Натомість, у воді з АТ спостерігали збільшення вмісту металу, що може бути спричинене потраплянням елемента у водойми зі зливовими опадами та змивом дизельного палива внаслідок інтенсивного руху транспорту у зв'язку із завершенням

сезонних сільськогосподарських робіт (Sukhodolska and Prokorchuk, 2015). У вересні у воді річок із РТ і УТ спостерігали підвищення вмісту нікелю, що пояснюємо вивільненням останнього з відмираючої біоти. У річках з АТ і ТТ зафіксували зниження концентрації металу, що, можливо, пов'язано з акумуляцією нікелю в інших компонентах водного середовища.

Кількісне співвідношення ВМ у воді досліджуваних водойм можна подати рядами. Для річки з РТ воно матиме такий вигляд: травень: $Cd < Cu < Co < Zn < Ni < Pb < Mn < Fe$; червень: $Cd < Cu < Zn < Co < Pb < Ni < Mn < Fe$; серпень: $Cd < Cu < Ni < Zn < Co < Pb < Mn < Fe$; вересень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$.

Для річки з АТ: травень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$; червень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$; серпень: $Cd < Cu < Co < Zn < Ni < Pb < Mn < Fe$; вересень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$.

Для річки з ТТ: травень: $Cd < Cu < Zn < Ni < Co < Pb < Mn < Fe$; червень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$; серпень: $Cd < Cu < Pb < Co < Ni < Zn < Mn < Fe$; вересень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$.

Для річки з УТ: травень: $Cd < Cu < Mn < Zn < Co < Ni < Pb < Fe$; червень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Mn < Pb < Fe$; серпень: $Cd < Cu < Ni < Co < Zn < Pb < Mn < Fe$; вересень: $Cd < Cu < Zn < Co < Ni < Pb < Mn < Fe$.

Поелементний склад ВМ малих річок Тернопільщини у розрізі місяців наведено нижче.

Цинк: травень: $AT < TT < RT < UT$; червень: $UT < AT < RT < TT$; серпень: $RT < AT < TT < UT$; вересень: $TT < RT < UT < AT$.

Манган: травень: $UT < RT < AT < TT$; червень: $UT < AT < TT < RT$; серпень: $AT < UT < TT < RT$; вересень: $AT < TT < UT < RT$.

Ферум: травень: $UT < AT < RT < TT$; червень: $UT < AT < RT < TT$; серпень: $AT < UT < RT < TT$; вересень: $AT < UT < TT < RT$.

Плюмбум: травень: $RT < AT < UT < TT$; червень: $RT < AT < TT < UT$; серпень: $TT < UT < AT < RT$; вересень: $UT < TT < AT < RT$.

Кобальт: травень: $RT < AT < TT < UT$; червень: $TT < RT < UT < AT$; серпень: $AT < TT < RT < UT$; вересень: $TT < UT < RT < AT$.

Нікель: травень: $RT < AT = TT < UT$; червень: $TT < UT < RT < AT$; серпень: $RT < UT < TT < AT$; вересень: $TT < RT = UT < AT$.

Порівнюючи ряди вмісту ВМ у річках із різних територій, зазначимо, що найзабрудненіші річки Тернопільщини за вмістом біогенних ВМ. Цинком найбільше забруднені води з річок ТТ і УТ у серпні, манганом – РТ і ТТ (у вересні і травні відповідно), ферумом – РТ і ТТ (у вересні та травні відповідно). Найзабрудненіші річки за вмістом біогенних ВМ – води річок РТ і ТТ. Перевищення ГДК на цих територіях зумовлене природним розташуванням басейнів рік у районах із заляганням залізо-марганцевих конкрецій із поступовим їх вимиванням у водойми, закисленням води у результаті кислотних змивів та скидів техногенного походження (ТТ), особливостями гідрологічного режиму (зарегулювання водотоку) та гідрохімічного складу водойм (РТ).

Щодо небіогенних ВМ у малих річках Тернопільщини, їх стан можна оцінити як задовільний. Це пов'язано з перевищеннями ГДК плюмбуму та нікелю на всіх

територіях. Однак найзабрудненішою водоймою як за вмістом біогенних і небіогенних ВМ, є р. Золота Липа з ТТ, що спричинено надходженням металів унаслідок діяльності підприємств (зокрема, харчових) і об'єктів житлово-комунального господарства. Друга за забрудненістю після водойми з ТТ – р. Серет з УТ, що піддається значному антропогенному впливу міста (побутові стоки, засмічення тощо). Незважаючи на те, що річка Стрипа з АТ характеризується пониженою здатністю до самовідновлення у зв'язку з порівняно невисоким біотичним потенціалом стійкості (Syuyi and Tsaryk, 2011), вона практично не забруднена ВМ, що свідчить про активність хімічного та органічного зв'язування ВМ і седиментації зважених частин.

Отже, оцінивши вміст ВМ у малих річках Тернопільщини з різним рівнем антропогенного навантаження, рівень забруднення водойм області можемо подати таким рядом: $AT < RT < UT < TT$.

Висновки

Якість води у малих річках Тернопільщини за вмістом важких металів не відповідає допустимим рівням ГДК_{риб-госп.}, за винятком кобальту, вміст якого не перевищує гранично допустимих концентрацій для рибогосподарських водойм. Підвищений уміст Mn і Fe у воді річок зумовлений наявністю цих елементів в абіотичних складових долин річок, зокрема, у місцях рудопроявів феруму та мангану, алювіальних відкладах, оглеєних ґрунтах із закисними сполуками металів, а також вимиванням елементів із гірських порід, ґрунту та лісової підстилки. Значно впливає на якість води досліджуваних водойм антропогенний фактор (стічні води промислових підприємств, сільськогосподарські змиви, згоряння палива, скидання ТПВ тощо). Найзабрудненіша річка за вмістом біогенних і небіогенних ВМ – це Золота Липа з ТТ, а найчистіша – р. Стрипа з АТ, що дозволяє рекомендувати використовувати склад її води як референтний показник для регіональної оцінки екологічного стану поверхневих вод.

Бібліографічні посилання

- Abubakar, A., Saleh, Y., Shehu, K., 2015. Heavy metals pollution on surface water sources in Kaduna metropolis, Nigeria. *Science World Journal* 10(2), 1–5.
- Bichi, M., Bello, U., 2013. Heavy metal pollution in surface and ground waters used for irrigation along River Tatsawarki in the Kano, Nigeria. *IOSR Journal of Engineering* 3(8), 1–9.
- Brygadyrenko, V.V., Ivanyshyn, V.M., 2014. Vliyanie soli zheleza na massu tela *Megaphyllum kievense* (Diplopoda, Julidae) i granulometricheskij sostav podstilki v laboratornom jeksperimente [Impact of ferric salt on body weight of *Megaphyllum kievense* (Diplopoda, Julidae) and litter granulometric composition in the laboratory experiment]. *Visn. Dnipropetr. Univ. Ser. Biol. Ekol.* 22(1), 83–87 (in Russian).
- Brygadyrenko, V., Ivanyshyn, V., 2015. Changes in the body mass of *Megaphyllum kievense* (Diplopoda, Julidae) and the granulometric composition of leaf litter subject to different concentrations of copper. *J. Forest Sci.* 61(9), 369–376.
- Duruibe, J., Ogwuegbu, M., Ekwurugwu, J., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* 2(5), 112–118.

- Fatieiev, A., Pashchenko, Y., 2003. Fonovyi vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy [Background content of microelements in ukrainian soils]. National Science Centre, Kharkiv (in Ukrainian).
- Hu, H., Jin, Q., Kavan, P., 2014. A study of heavy metal pollution in China: Current status, pollution-control policies and countermeasures. *Sustainability* 6, 5820–5838.
- Humeniuk, H., 2003. Rozpodil vazhkykh metaliv u hidroekosystemi prisnoi vodoimy (na prykladi Ternopil'skoho stavu) [Heavy metals distribution in hydroecosystem of fresh water (on the example of Ternopil lake)]. *Chernivtsi* (in Ukrainian).
- Kar, D., Sur, P., Mandal, S., Saha, T., Kole, R., 2008. Assessment of heavy metal pollution in surface water. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5(1), 119–124.
- Kholopov, Y., 2003. Tiazholye metaly kak faktor ekolohicheskoi opasnosti [Heavy metals as factor of ecological danger]. SamGAPS, Samara (in Russian).
- Kulbachko, Y., Loza, I., Pakhomov, O., Didur, O., 2011. The zoological remediation of technogen faulted soil in the industrial region of the Ukraine Steppe zone. In: Behnassi, M. et al. (eds.), *Sustainable agricultural development*. Springer Science + Business Media, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 115–123.
- Leite, V., Lure, Y., 1975. Opredelenie orhanicheskikh zahriaznenii pitevykh, prirodnykh i stochnykh vod [Definition of organic pollution of fresh, natural and flowing waters]. *Khimiia*, Moscow (in Russian).
- Linnik, P., 1986. Formy mihratsii metalov v presnykh poverkhnostnykh vodakh [Forms of metal migration in fresh surface waters]. *Hidrometeoizdat*, Leningrad (in Russian).
- Linnik, P., Zhezherya, V., 2011. Peculiarities of metals migration in the "bottom sediments – water" system with decreasing pH and increasing the concentration of fulvic acids. *Hydrobiological Journal* 47(5), 86–101.
- Linyuk, P., Zaporozhets, O., 2005. Spivisnuiuchi formy vanadiiu, ferumu, kobaltu ta kuprumu u void vodoshovyshch Dnipra ta deiaknykh richok Ukrainy [Co-existing forms of vanadium, ferrum, cobalt and copper in Dnipro water basins and some rivers of Ukraine]. *Scientific Notes of Ternopil' Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University. Series biology* 3, 246–248 (in Ukrainian).
- Lure, Y., 1973. Unifitsirovanye metody analiza vod [Unify methods of water analysis]. *Khimiia*, Moscow (in Russian).
- Malassa, H., Qutob, M., Khatib, M., Rimawi, F., 2013. Determination of different trace heavy metals in ground water of South West Bank / Palestine by ICP / MS. *Journal of Environmental Protection* 4, 818–827.
- Malik, D., Singh, S., Thakur, J., Singh, R., Kaur, A., Nijhawan, S., 2014. Heavy metal pollution of the Yamuna River: An introspection. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 3(10), 856–863.
- Manoj, K., Padhy, P., Chaundhury, S., 2012. Study of heavy metal contamination of the river water through index analysis approach and environmetrics. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences* 10, 7–15.
- Mur, D., Ramamurti, V., 1987. Tiazholye metaly v prirodnykh vodakh [Heavy metals in natural waters]. *Mir*, Moscow (in Russian).
- Myslyva, T., Kot, I., 2011. Vazhki metaly u vodakh malykh richok Zhytomyr'skoho Polisia [Heavy metals in small rivers of Zhytomyr region]. *Bulletin of Zhytomyr National Agroecological University* 2, 58–68 (in Ukrainian).
- Nasrabadi, T., 2015. An index approach to metallic pollution in riverwaters. *Int. J. Environ. Res.* 9(1), 385–394.
- Naveedullah, Hashmi, M., Yu C., Shen, H., Duan, D., Shen, C., Lou, L., Chen, Y., 2014. Concentrations and human health risk assessment of selected heavy metals in surface water of the siling reservoir watershed in zhejiang province, China. *Pol. J. Environ. Stud.* 23(3), 801–811.
- Nazir, R., Khan, M., Masab, M., Renman, H., Rauf, N., Shahab, S., Ameer, N., Sajed, M., Ullah, M., Rafeeq, M., Shaheen, Z., 2015. Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam kohat. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* 7(3), 89–97.
- Niu, Y., Yu, W., Niu, Y., Xu, Y., Spatial, X., 2015. Evaluation of heavy metals concentrations in the surface sediment of Taihu lake. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12, 15028–15039.
- Novikov, Y., Lastochkina, K., Boldina, Z., 1990. Metody isledovaniya kachestva vody vodoemov [Research methods of water quality of water basins]. *Meditsyna*, Moscow (in Russian).
- Nzeve, J., Njuguna, S., Kitur, E., 2015. Assessment of heavy metal contamination in surface water of Masinga Reservoir, Kenya. *Journal of Natural Sciences Research* 5(2), 101–108.
- Opp, C., Hahn, J., Zitzer, N., Laufenberg, G., 2015. Heavy metal concentrations in pores and surface waters during the emptying of a small reservoir. *Journal of Geoscience and Environment Protection* 3, 66–72.
- Orubite, K., Ogunka-Nnoka, C., Okpokwu, K., 2015. Heavy metal concentrations in soil, fluted pumpkin leaf and surface water in umuebulu community in rivers state, Nigeria. *European Journal of Basic and Applied Sciences* 2(1), 46–52.
- Reza, R., Singh, G., 2010. Assessment of heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7(4), 785–792.
- Romanenko, V., 2001. Osnovy hidroekolohii [Basics of hydroecology]. *Oberehu*, Kyiv (in Ukrainian).
- Snizhko, S., 2001. Otsinka ta prohnozuvania yakosti prirodnykh vod [Assessment and analyzing of quality of natural waters]. *Nika-Tsentr*, Kyiv (in Ukrainian).
- Song, J., Yang, X., Zhang, J., Long, Y., Zhang, Y., Zhang, T., 2015. Assessing the variability of heavy metal concentrations in liquid-solid two-phase and related environmental risks in the Weihe river of shaanxi province, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12, 8243–8262.
- Stanko, O., 2012. Vazhki metaly u vodi: Zabrudnenia richky Dnister za ostanni 10 rokov (terytoria Lvivskoi oblasti) [Heavy metals in water: Pollution of Dnister in last ten years (territory of Lviv region)]. *Suchasni Problemy Toksykologhii* 3–4, 58–63 (in Ukrainian).
- Svynko, Y., 2007. Narys pro pryrodu Ternopil'skoi oblasti: Heolohichne mynule, suchasnyi stan [Essay on nature of Ternopil region: geological past, current condition]. *Navchalna Knyha-Bohdan*, Ternopil (in Ukrainian).
- Syvyi, M., 2004. Mineralni resursy Podillia: Konstruktyvno-heohrafichnyi analiz i syntez [Mineral resources of Podillia: Constructive-geographical analysis and synthesis]. *Pidruchnyky i Posibnyky*, Ternopil (in Ukrainian).
- Syvyi, M.Y., Tsaryk, L.P., 2011. Pryrodni umovy ta resursy Ternopilshchyny [Natural conditions and resources of Ternopil region]. *Ternohraf*, Ternopil (in Ukrainian).
- Tsaryk, L., 1993. Problemy ekolohii ridnoho kraiu [Ecological problems of native land]. *TDPI*, Ternopil (in Ukrainian).
- Tsvetkova, N.M., Pakhomov, O.Y., Serdyuk, S.M., Yakyba, M.S., 2016. Biologichne riznomanittja Ukrajin. Dnipropetrovs'ka oblast'. Grunty. Metaly u gruntah [Biological diversity of Ukraine. The Dnipropetrovsk region. Soils. Metals in the soils]. *Lira*, Dnipropetrovsk (in Ukrainian).
- Wogu, M., Okaka, C., 2011. Pollution studies on Nigerian rivers: heavy metals in surface water of warri river, Delta State. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences* 3, 7–12.
- Yankovska, L., 2003. Ekoloho-heohrafichne raionuvania Ternopil'skoi oblasti [Ecological-geographical demarcation of Ternopil region]. *Scientific Notes of Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University. Series Geography* 2, 31–36 (in Ukrainian).
- Yehorova, T., 2014. Ekoloho-heohimichni protsesy mihratsii kobaltu v ahrolandshaftah Ukrainy [Ecological-geochemical processes of cobalt migration in agricultural landscapes of Ukraine]. *Visnyk Ahrarnoi Nauky* 6, 58–63 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 12.03.2016