ВАЖКІ МЕТАЛИ В ДОННИХ ВІДКЛАДАХ Р. ДУНАЙ НА ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ**О. Г. Васенко, А. Ю. Мельников**Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП)
вул. Бакуліна, 6, м. Харків, 61166, Україна. E-mail: alexandr.vasenko@gmail.com; atlonpc@ukr.net

Представлені результати досліджень вмісту важких металів Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr та макроеlementів Ca, Al в донних відкладах р. Дунай відібраних на території України упродовж 2016-2017 років. Середній вміст металів у донних відкладах має розподіл – $Ca > Fe > Al > Mn > Zn > Ni \sim Cu > Cr > Pb > Co > Cd$. Відхилення від розподілу кларків елементів у земній корі за О.П. Виноградовим спостерігалось за Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni та Pb. Порівняння з ретроспективними даними 1985-1989 рр. вказує на зменшення вмісту важких металів у донних відкладах р. Дунай на території України. Проведено кореляційний аналіз за його результатами найбільші кореляції спостерігаються між вмістом Mn, Zn, Cu, Cr, Co та вмістом Fe; вмістом Ni та вмістом Cr; вмістом Cd і Pb та вмістом Zn. На основі отриманих під час проведення кореляційного аналізу залежностей запропоновано спосіб оцінки забруднення донних відкладів важкими металами. Проведено оцінку кореляційних залежностей між вмістом важких металів у донних відкладах та їх вмістом у воді. Для більшості важких металів отримані кореляції не були значимими.

Ключові слова: Важкі метали, донні відклади, кореляційний аналіз, р. Дунай.**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ Р. ДУНАЙ НА ТЕРИТОРИИ УКРАИНЫ****А. Г. Васенко, А. Ю. Мельников**

Научно-исследовательское учреждение «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем» (УКРНИИЭП)

ул. Бакулина, 6, г. Харьков, 61166, Украина. E-mail: alexandr.vasenko@gmail.com; atlonpc@ukr.net

Представлены результаты исследований содержания тяжелых металлов Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb и Cr и макроэлементов Ca, Al в донных отложениях р. Дунай отобранных на территории Украины на протяжении 2016-2017 годов. Среднее содержание металлов в донных отложениях распределяется следующим образом – $Ca > Fe > Al > Mn > Zn > Ni \sim Cu > Cr > Pb > Co > Cd$. Отклонение от распределением кларков элементов в земной коре по А.П. Виноградову наблюдалось по Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni и Pb. Сравнение с ретроспективными данным 1985-1989 гг. указывает на уменьшение содержания приведенных в литературе тяжелых металлов в донных отложениях р. Дунай на территории Украины. По результатам корреляционного анализа наибольшие корреляции между элементами наблюдаются между содержанием Mn, Zn, Cu, Cr, Co и содержанием Fe; содержанием Ni и содержанием Cr; и содержанием Cd, Pb и содержанием Zn. На основе полученных во время проведения корреляционного анализа зависимостей предложен способ оценки загрязнения донных отложений тяжелыми металлами. Проведена оценка корреляционных зависимостей между содержанием тяжелых металлов в донных отложениях и их содержанием в воде. Для большинства тяжелых металлов полученные корреляции не были значимыми.

Ключевые слова: Тяжелые металлы, донные отложения, корреляционный анализ, р. Дунай.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Дунай одна з найбільших річок Європи. Дунай протікає територією України перед своїм впадінням в Чорне море. При цьому в дунайській воді, яка надходить на територію України знаходиться значна кількість забруднюючих речовин. За даними численних досліджень, у тому числі проведених в УКРНДІЕП, у воді р. Дунай в межах України періодично спостерігається наднормовий вміст важких металів[1-3].

Донні відклади приймають участь у формуванні складу вод, у тому числі, за рахунок процесів адсорбції, десорбції, дифузії різноманітних хімічних речовин, у тому числі важких металів та їх сполук. Таким чином, дослідження вмісту важких металів у донних відкладах дозволяє суттєво розширити інформацію про забруднення водного об'єкту. Тому, зазвичай, в рамках програм екологічного моніторингу проводять дослідження вмісту важких металів у донних відкладах. Зокрема, дослідження вмісту важких металів у донних відкладах є

невід'ємною частиною програм екологічного моніторингу р. Дунай [2-4].

Мета роботи полягає у пошуку закономірностей накопичення важких металів (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Cd) в донних відкладах р. Дунай на території України.

МАТЕРІАЛ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Відбір проб донних відкладів та визначення в них металів проводили впродовж 2016-2017 років під час 5 експедиційних досліджень в різні пори року. Досліджено проби з 11 пунктів розташованих на українській частині р. Дунай (табл. 1), схематичне зображення розташування пунктів наведено на рис. 1.

Вміст металів досліджували у пробах поверхневого шару (до 15 см) донних відкладів відібраних на відстані від берега 5-20 м, відбір проб проводили відповідно до рекомендацій ДСТУ ISO 5667-12-2001.

За візуальною оцінкою відібрані проби дуже різнилися в залежності від пори року та місця відбору

Розробка та експлуатація систем екологічного моніторингу

від пісчанистих до мулистих, з включеннями живих організмів та без них. Зокрема, більшість проб пісчанистих донних відкладів була відібрана у пункті спостереження розташованому в межах м. Ізмаїл. Мулисті донні відклади переважно спостерігались в пунктах з 6 по 11 розташованих у Кілійській дельті, та у пункті нижче м. Кілія. Також, переважання мулистої фракції відмічалось в пробах відібраних і в інших пунктах, в залежності від пори року.

Таблиця 1 – Пункти спостереження

№	Відстань від гирла, км	Розташування пункту спостереження
1	163	Вище м. Рені
2	89	м. Ізмаїл
3	49	м. Кілія
4	39	нижче м. Кілія
5	21	м. Вілкове
6	17	рукав Очаківський, 17 км
7	11	рукав Старостамбульський 11 км
8	10	рукав Старостамбульський 10 км
9	9	рукав Бистрий 9 км
10	6	рукав Очаківський 6 км
11	1	рукав Бистрий 1 км

Визначення вмісту важких металів у гомогенізованих, подрібнених (фракція < 1 мм), висушених до повітряно-сухого стану донних відкладеннях проводили атомно-абсорбційним методом на приладі Hitachi Z-8000 згідно з процедурами у відповідних методиках виконання вимірювань (MBV) (табл. 2).

Рисунок 1 – Розташування пунктів відбору проб донних відкладень

Також визначали вміст кальцію атомно-абсорбційним методом, і алюмінію фотометричним методом з алюміноном, збіжність результатів вимірювань для трьох паралельних визначень кальцію складала 18 % для алюмінію – 12 %. Ці елементи визначалися для більш повної оцінки ролі

сполук заліза у формуванні складу донних відкладів.

Характеристики вмісту важких металів: середнього значення по досліджуваних пунктах, $\bar{w}$ (1), мінімального значення, $w_{i,\min}$, максимального значення, $w_{i,\max}$, середнього значення по досліджуваній частині р. Дунай в межах України, $\bar{w}$ (2), наведені в таблиці 3. Розрахунки цих параметрів проводили за формулами:

$$\bar{w}_i = \frac{\sum_i w_i}{i} \quad (1)$$

$$\bar{w} = \frac{\sum_n \bar{w}_i}{n} \quad (2)$$

де w_i – масова доля металу в i -тій пробі донних відкладів відібраних в пункті n .

Таблиця 2 – MBV, які використовували для визначення вмісту важких металів у донних відкладах

Елемент	MBV	Відносна похибка, %
Fe	MBV № 081/12-0168-05	16
Mn	MBV № 081/12-0011-01	23
Zn	MBV № 081/12-0168-05	18
Cd	MBV № 081/12-0167-05	31
Pb	MBV № 081/12-0009-01	40
Co	MBV № 081/12-0726-10	21
Cu	MBV № 081/12-0168-05	22
Ni	MBV № 081/12-0168-05	30
Cr	MBV № 081/12-0789-11	19

Вміст важких металів у донних відкладах в Україні не нормується, а порівняння отриманих результатів з нормативами встановленими Міжнародною комісією з охорони ріки Дунай (ICPDR) [2] не є доцільним, оскільки вони встановлені для фракції донних відкладів менше 63 мкм, оскільки метали визначали у фракції донних відкладів менше 1 мм.

Значення середнього вмісту важких металів за більшістю пунктів близькі, при цьому спостерігається значні розбіжності між максимальним та мінімальним зафіксованим значенням вмісту металів до ~ 10 разів. Зокрема, у пункті розташованому в районі м. Ізмаїл отримані значення менші ніж в інших пунктах для більшості елементів окрім свинцю. Це пов'язане з переважно пісчанистим типом донних відкладів, які у меншій мірі порівняно з мулом накопичують важкі метали. Значний вміст свинцю зафіксовано у пунктах в районах м. Ізмаїл (62 мг/кг) та м. Кілія (43 мг/кг) в пробах відібраних в листопаді 2016 р., що вказує на наявність точкового забруднення свинцем. В інших пробах відібраних у цих пунктах спостерігається вміст свинцю на рівні інших такому, як в інших пунктах та навіть нижчому (4,6 мг/кг м. Ізмаїл листопад 2017 р.).

Розробка та експлуатація систем екологічного моніторингу

Порівняно з ретроспективними даними [4], вміст Cd, Cu, Co, Zn, Pb в донних відкладах зменшився, данні щодо інших важких металів у [4] не наведені.

За результатами дослідження масової частки металів у донних відкладах р. Дунай в межах України побудовано наступний ряд за зменшенням

їх вмісту: Ca > Fe > Al > Mn > Zn > Ni ~ Cu > Cr > Pb > Co > Cd (аналогічний ряд для кларків цих елементів у земній корі за О.П. Виноградовим має вигляд: Al > Fe > Ca > Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Pb > Cd [5]).

Таблиця 3 – Характеристики вмісту металів у донних відкладах р. Дунай в межах України (мг/кг сухоповітряної маси).

Елемент	$\bar{w}$	$w_{i,min}$	$w_{i,max}$	Розподіл w_i по пунктах
Ca	150000	27000	360000	
Fe	22000	8500	30000	
Al	8200	1500	13000	
Mn	600	170	1100	
Zn	80	17	130	
Ni	37	8,7	60	
Cu	31	16	65	
Cr	24	3,6	36	
Pb	15	4,6	62	
Co	9	2,4	13	
Cd	0,25	0,02	0,5	

Отриманий ряд за вмістом металів загалом характеризує особливості елементного складу донних відкладів української частини р. Дунай, в якому у переважаючій більшості досліджених проб основною фракцією є кальцієві породи. Високий вміст заліза у порівнянні з алюмінієм у донних відкладах зумовлено наявністю покладів залізо-марганцевих руд у басейні р. Дунай [1]. Більший вміст нікелю порівняно з хромом швидше за все пов'язаний з наявністю на території Румунії гірських порід, які містять нікель [1]. Високий вміст міді та цинку у порівнянні з хромом та вміст свинцю порівняно з кобальтом, може бути зумовлений техногенним забрудненням р. Дунай цими металами. Таким чином, за оцінкою розподілу важких металів у донних відкладах відносно кларків, особливу увагу необхідно звернути на контроль вмісту таких металів, як Fe, Mn, Zn, Cu, Ni

та Pb. Визначення вмісту зазначених металів, окрім Pb, входять до програми моніторингових досліджень української частині р. Дунай, які проводяться УКРНДІЕП.

Для більш детального аналізу особливостей вмісту металів у донних відкладах оцінені кореляції масових часток досліджуваних елементів між собою. Для проведення статистичних розрахунків використовували програмне середовище R [6]. Попередньо до проведення кореляційного аналізу з масиву даних були видалені результати дослідження проб в яких вміст металів був вдвічі вище від середнього. Отримана вибірка складалася з 49 результатів вимірювання для кожного з досліджуваних металів. Проведені перевірки даних на нормальність розподілу за критерієм Шапіро-Уїлка, вибірки для кожного з досліджених металів мали нормальний розподіл. За результатами

Розробка та експлуатація систем екологічного моніторингу

кореляційного аналізу побудована кореляційна матриця (табл. 4), в ній представлено значення значимих кореляцій ($p < 0,05$) – верхній правий кут і значення кореляцій для залежності виду (3) – нижній лівий кут.

$$w_{M_1} = a \times w_{M_2} \quad (3)$$

де w_{M_1} та w_{M_2} – масова доля металів у пробі, a – коефіцієнт.

Розглянувши результати кореляційного аналізу можна зазначити наступне, найбільші значення коефіцієнтів кореляції для більшості металів (окрім Ni, Cd, Pb, Al) спостерігаються між їх вмістом та вмістом заліза, при цьому кальцій та алюміній слабо або зовсім не корелюють з іншими металами,

що свідчить про те, що важкі метали та їх сполуки в донних відкладах більшою частиною зв'язані оксидами заліза. Проте, якщо використовувати фракцію менше 63 мкм, вміст різних важких металів у донних відкладах р. Дунай добре корелює з вмістом алюмінію [7]. Відсутність значимих кореляцій важких металів з вмістом кальцію, може вказувати на те, що сполуки цього елементу не виступають в якості основного носія важких металів. Високі коефіцієнти кореляції отримані для залежності (3) порівняно зі «звичайними» коефіцієнти кореляції Пірсона вірогідно зумовлені значною варіацією характеристик донних відкладів та вмісту в них важких металів.

Таблиця 4 Кореляції масових часток досліджуваних елементів.

Елемент		Значимі коефіцієнти кореляції Пірсона ($p < 0,05$)										
		Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Co	Cd	Ca	Al
Значимі коефіцієнти кореляції Пірсона ($p < 0,05$) для залежності (3)	Fe		0,83	0,70	0,76	0,68	0,86	0,69	0,81	0,40	н.з.	0,59
	Mn	0,99		0,54	0,66	0,58	0,72	0,64	0,72	0,29	н.з.	0,56
	Zn	0,99	0,97		0,64	0,54	0,66	0,73	0,66	0,56	н.з.	0,45
	Cu	0,98	0,98	0,98		0,57	0,75	0,61	0,69	0,42	н.з.	0,37
	Ni	0,98	0,97	0,97	0,97		0,75	0,50	0,65	н.з.	н.з.	0,53
	Cr	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99		0,71	0,78	0,38	н.з.	0,71
	Pb	0,98	0,97	0,98	0,97	0,96	0,98		0,71	0,50	н.з.	0,52
	Co	0,99	0,98	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98		0,51	н.з.	0,73
	Cd	0,96	0,95	0,97	0,95	0,94	0,96	0,96	0,97		н.з.	0,28
	Ca	0,89	0,89	0,87	0,86	0,89	0,90	0,85	0,90	0,85		н.з.
	Al	0,97	0,97	0,96	0,95	0,97	0,98	0,96	0,98	0,94	0,89	

н.з. – не значимий

Зважаючи на високі коефіцієнти кореляції для залежності (3), проведено оцінку отриманих залежностей. Для цього проаналізовані відповідні залежності для пар елементів, які найбільше корелюють між собою, проаналізовані статистичні характеристики за якими підтверджено значимість отриманих залежностей, зокрема оцінка побудованих співвідношень за критерієм Фішера та оцінка значимості коефіцієнту a за критерієм Стюдента. Такі параметри залежності, як вид залежності, коефіцієнт детермінації, R^2 , стандартне відхилення, S , розраховане за формулою 4 представлені в табл. 5.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{w_i - w'_i}{w_i} \times 100\% \right)^2}{i}} \quad (4)$$

$$V = \frac{w_i - w'_i}{w_i} \times 100\% \quad (5)$$

де w_i – масова доля металу в i -тій пробі донних відкладів,

w'_i – розрахункове значення масової долі металу в i -тій пробі донних відкладів.

Таблиця 5 – Характеристики лінійних залежностей вмісту важких металів у донних відкладах р. Дунай в межах України.

Вид залежності	R^2	$S, \%$
$w_{Mn} = 0,0281 \times w_{Fe}$	0,980	15,5
$w_{Zn} = 0,0037 \times w_{Fe}$	0,973	18,4
$w_{Cu} = 0,00147 \times w_{Fe}$	0,965	26,6
$w_{Ni} = 1,55 \times w_{Cr}$	0,972	18,3
$w_{Cr} = 0,0011 \times w_{Fe}$	0,989	10,3
$w_{Pb} = 0,154 \times w_{Zn}$	0,964	21,2
$w_{Co} = 0,00043 \times w_{Fe}$	0,986	12,1
$w_{Cd} = 0,00312 \times w_{Zn}$	0,939	39,0

Отримані залежності дозволяють розділити важкі метали на три групи в яких максимальна кореляція спостерігається з вмістом Fe – Mn, Zn, Cu, Co, Cr; Zn – Cd, Pb; Cr – Ni. Такі співвідношення

Розробка та експлуатація систем екологічного моніторингу

вірогідно вказують на різноманітність мінералогічного складу донних відкладів р. Дунай. Це в свою чергу вказує на необхідність дослідження вмісту в донних відкладах інших показників, зокрема, вміст Ті, органічних сполук та інш. для повної оцінки особливостей вмісту важких металів, тожого до досліджень [8, 9].

Виходячи з припущення, що відхилення від отриманих залежностей можуть вказувати на забруднення відповідним важким металом, міру такого відхилення, V , доцільно розраховувати за формулою 5. Для оцінки результатів запропонованого методу, побудовані залежності вмісту важких металів в корінні рдесника гребінчастого (*Stuckenia pectinata* (L.) Bødner), від відповідних варіацій вмісту кадмію в донних відкладах (рис.2). Відбір проб коренів рдесника гребінчастого та визначення в них важких металів проведено у 2016 році.

Рисунок 2 – Залежність вмісту кадмію в корінні рдесника гребінчастого від значень відхилення вмісту кадмію в донних відкладах від розрахованих значень.

Відповідні залежності для інших важких металів менш та не значимі залежності, але в усіх досліджених випадках кореляція для залежностей вміст металу в корінні рдесника гребінчастого – відхилення від побудованих залежностей вища ніж кореляція між вмістом металу в донних відкладах та вмістом у корінні.

Проведено кореляційний аналіз залежностей між вмістом важких металів у донних відкладах і у воді (дані отримані у попередніх дослідженнях [1]), отримані значимі кореляції ($p < 0,05$) між валовим вмістом кадмію ($r = -0,62$) у воді та донних відкладах, і між вмістом розчинених форм кобальту ($r = -0,73$) та свинцю ($r = 0,82$) у воді та їх валовим вмістом в донних відкладах. Мала кількість отриманих значимих кореляцій зумовлена незначною кількістю даних використаних в кореляційному аналізі ($n = 5 - 9$ в залежності від елемента), та значною динамічністю донних відкладів, які в залежності від гідрологічних умов поступово переносяться за течією.

ВИСНОВКИ. Визначено вміст важких металів у донних відкладах р. Дунай в межах України. За результатами визначення масових часток металів у донних відкладах р. Дунай в межах України встановлена характеристика вмісту металів за

зменшенням їх вмісту (мг/кг сухоповітряної маси): $Ca(150000) > Fe(220) > Al(8200) > Mn(600) > Zn(80) > Ni(37) \sim Cu(31) > Cr(24) > Pb(15) > Co(9) > Cd(0,25)$. Відхилення від розподілу кларків елементів у земній корі за О.П. Виноградовим спостерігалось за Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni та Pb.

Порівняння з ретроспективними даними показало, що кількість металів порівняно з даними 1985-1989 року зменшилась.

Проведено кореляційний аналіз, розраховано коефіцієнти кореляції Пірсона, як для загального випадку та і для залежностей виду $y = a \cdot x$ за результатами якого найбільші кореляції спостерігалися між вмістом Mn, Zn, Cu, Cr, Co та вмістом Fe; вмістом Ni та вмістом Cr; та вмістом Cd і Pb та вмістом Zn.

За результатами дослідження отриманих під час кореляційного аналізу залежностей запропоновано оцінювати забруднення донних відкладів важкими металами за відхиленням від отриманих для металів залежностей виду $y = a \cdot x$, але для його застосування необхідно провести додаткові розрахунки та дослідження.

Кореляційний аналіз вмісту важких металів у воді та донних відкладах не виявив значимих кореляцій для більшості досліджених важких металів.

Отримані результати можуть бути корисними при моніторингових дослідженнях забруднення водних об'єктів металами, не тільки р. Дунай, але і інших водних об'єктів зі схожими особливостями формування донних відкладів. Використані процедури обробки результатів суттєво розширюють інформацію, щодо забруднення водних об'єктів важкими металами та можуть бути використані після відповідній доробки і апробації, зокрема для нормування вмісту важких металів у донних відкладах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Васенко О.Г., Мельников А. Ю., Дослідження вмісту важких металів у воді р. Дунай в межах України // Екологічна безпека – 2017. - № 2/2017(24). –с. 64 – 69.
2. Joint Danube Survey 3 - A comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final scientific report. / Liska I, Wagner F, Sengl M, Deutsch K, Slobodnik J (ed.) - ICPDR, Vienna, Austria; – 2015.
3. Зведений заключний звіт про наукову роботу «Комплексний екологічний моніторинг довкілля під час експлуатації глибоководного суднового ходу р. Дунай-Чорне море у 2016-2017 роках. Район Морського підхідного каналу» // Харків:УКРНДІЕП, – 2016 р.
4. Гидроэкология украинского участка Дуная и сопредельных водоемов / под. ред. В. Д. Романенко – К. : Наукова думка, 1993. – 325 с.
5. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов у главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия – 1962 – № 7 – с. 555—571.
6. R: A language and environment for statistical computing [Електронний ресурс] : [Веб-сайт]. –

Розробка та експлуатація систем екологічного моніторингу

Електронні дані. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2018. – Режим доступу: <https://www.R-project.org/>.

7. ICPDR (International Commission for the Protection of the Danube River) Joint Danube Survey (2002) Technical report of the International Commission for the protection of the Danube River / ICPDR - Vienna, Austria – 2002.

8. Oaie G. et al. Lower Danube River: Characterization of sediments and pollutants. // *Geo-Eco-Marina* – 2015 – vol. 21 – pp. 20-34.

9. Vignati D. A.L. et al. Trace element contamination in the arms of the Danube Delta (Romania/Ukraine): Current state of knowledge and future needs // *Journal of Environmental Management* – 2013. – vol. 125 – pp. 169-178.

HEAVY METALS IN THE DANUBE BOTTOM SEDIMENTS ON THE TERRITORY OF UKRAINE

O. Vasenko, A. Melnikov

Scientific Research Institution "Ukrainian Scientific Research Institute of Environmental Problems"(USRIEP)
vul. Bakulina, 6, Kharkiv, 61166, Ukraine. E-mail: alexandr.vasenko@gmail.com; atlonpc@ukr.net

Purpose. To investigate heavy metals contents in bottom sediments collected from Ukrainian part of the Danube and search heavy metals contents relationships. **Methodology.** Bottom sediments samples in 11 sites along the Ukrainian part of the Danube were collected in 2016 - 2017 years. Metals contents in bottom sediments samples (fraction < 1 mm) were analyzed by atomic-absorption spectrometry. The results of investigation were processed by correlation analysis. **Results.** As a result amount of metals Ca, Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Co, Cd in bottom sediments were determined. Content of some heavy metals in bottom sediments from different sites were differed approximately in ten times. Average amount of determined metals (mg/kg dry wt): Ca (150000) > Fe(220) > Al(8200) > Mn(600) > Zn(80) > Ni(37) ~ Cu(31) > Cr(24) > Pb (15) > Co(9) > Cd (0,25). The results were compared with retrospective data, in general amount of heavy metals in bottom sediments were decreased. Comparing with the abundance of elements in Earth's crust shows that unsuitable metals are Ca, Fe, Zn, Ni, Cu, Pb. By results of correlation analysis most investigated elements had greater correlation with iron amount. Correlation coefficients for relationship $y=a \cdot x$ were calculated too there are greater then "classical" correlation coefficients for relationship $y=a \cdot x+c$. Based on correlation analysis relationship for heavy metals were build: $w_{Mn} = 0,0281 \times w_{Fe}$; $w_{Zn} = 0,0037 \times w_{Fe}$; $w_{Cu} = 0,00147 \times w_{Fe}$; $w_{Ni} = 1,55 \times w_{Cr}$; $w_{Cr} = 0,0011 \times w_{Fe}$; $w_{Pb} = 0,154 \times w_{Zn}$; $w_{Co} = 0,00043 \times w_{Fe}$; $w_{Cd} = 0,00312 \times w_{Zn}$. There relationships were sufficiently described experimental data. The determination of bottom sediments contamination technique based on obtained relationships was developed but more data need to approve this technique. Most correlations between concentration of metal in water and their amount in bottom sediments are insignificant. Only for Cd, Co, Pb correlations between concentration of metal in water and their amount in bottom sediments are significant. **Originality.** Relationships between metal in bottom sediment of the Danube on the territory of Ukraine were build. Sediments contamination determination of technique based on obtained relationship was proposed. **Practical value.** The result of this investigation can be used for scientifically expanding of heavy metals monitoring data for water ecosystems. *References 9, tables 5, figures 2.*

Key words: Heavy metals, bottom sediments, correlation analysis, the Danube

1. Vasenko, O. and Melnikov, A. (2017), "Investigation of heavy metals concentration on the Ukrainian part of the Danube river", *Scientific journal Ecological Safety*, vol. 2, no. 24, pp. 64–69.

2. ICPDR (2015) *Joint Danube Survey 3 - A comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final scientific report.* / Liska I, Wagner F, Sengl M, Deutsch K, Slobodnik J (ed.), Vienna, Austria.

3. USRIEP (2016), *Zvedennyi zaklyuchnyy zvit pro naukovu robotu «Kompleksnyy ekolohichnyy monitorynh dovkilliya pid chas ekspluatatsiyi hlybokovodnoho sudnovoho khodu r. Dunay-Chorne more u 2016-2017 rokakh. Rayon Morskoho pidkhidnoho kanalu»* [The consolidated final report on the scientific work "Integrated Environmental Monitoring of the Environment during the Operation of the Danube-Black Sea Deep Water Route in 2016-2017. Marine Channel Channel Area »], Kharkiv, Ukraine.

4. Harchenko T.A. et. al.(1993) *Hydroekolohyya ukraynskoho uchastka Dunaya y sopredel'nykh vodoemov* [Hydroecology of the Ukrainian section of

the Danube and adjoining reservoirs], Naukova Dumka, Kiev, Ukraine.

5. Vinogradov A.P. (1962) "The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust", *Geohimiya*, vol. 7, pp. 555—571.

6. R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

7. ICPDR (2002), *ICPDR (International Commission for the Protection of the Danube River) Joint Danube Survey (2002) Technical report of the International Commission for the protection of the Danube River*, Vienna, Austria.

8. Oaie G. et al. (2015), "Lower Danube River: Characterization of sediments and pollutants", *Geo-Eco-Marina*, vol. 21, pp. 20–34.

9. Vignati D.A.L. et al. (2013), "Trace element contamination in the arms of the Danube Delta (Romania/Ukraine): Current state of knowledge and future needs", *Journal of Environmental*, vol. 125, pp. 169–178.