

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Алешина Алиса Романовна

**Изменение форм металлов и их биодоступности при
фотохимическом окислении органо-минеральных
соединений в природных водах**

Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена в Лаборатории охраны геологической среды и взаимосвязи поверхностных и подземных вод геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: *Лапицкий Сергей Анатольевич* – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Дроздова Ольга Юрьевна – кандидат биологических наук

Официальные оппоненты: *Савенко Виталий Савельевич* – доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», географический факультет, кафедра гидрологии суши, ведущий научный сотрудник

Галицкая Ирина Васильевна – доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт Геоэкологии имени Е.Н. Сергеева РАН, главный научный сотрудник, и.о. зав. лабораторией Гидрогеоэкологии

Шевченко Владимир Петрович – кандидат геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт океанологии имени П.П. Шириова РАН, зам. директора, зав. Лабораторией физико-геологических исследований имени А.П. Лисицына

Защита диссертации состоится 10 ноября 2023 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, Главное здание МГУ, аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/016.5/2552>

Автореферат разослан «__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5,
доктор химических наук



Е.Л. Белоконева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Растворенное органическое вещество (РОВ) в водных системах часто контролирует геохимические процессы, действуя в качестве донора или акцептора протонов и буфера pH, воздействуя на перенос и деструкцию загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов, участвуя в реакциях растворения и осаждения минералов, обеспечивая существование биологического цикла элементов в природе и стабильность водных экосистем. Фотохимическая трансформация органического вещества играет важную роль в круговороте углекислого газа между атмосферой и поверхностными водами, что приобретает особое значение в условиях глобального изменения климата.

РОВ контролирует формы нахождения и процессы миграции многих элементов, обеспечивая их присутствие в водотоке в форме органических комплексов или же в виде органо-минеральных коллоидов. Главными процессами трансформации органо-минеральных соединений в природных водах являются био- и фотодеструкция. К настоящему времени проведено много исследований по фотодеструкции органических веществ (Jardim, Campos, 1988; Cory et al., 2014; Amado et al., 2015), однако данных о механизмах фотохимических превращений и природе протекающих реакций в литературе пока недостаточно. Поведение металлов, связанных с РОВ, в природных водах при инсоляции также остается слабоизученным, за исключением немногочисленных лабораторных исследований трансформации фульватов и гуматов Fe в речных водах (Porcal et al., 2013; Oleinikova et al., 2017).

Цель настоящей работы – оценить изменение форм нахождения металлов (Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu) при фотохимической трансформации органо-минеральных соединений в природных водах.

Задачи исследования:

1. Провести эксперименты по изучению влияния УФ-излучения и солнечного света в целом на растворенное органическое вещество и форму нахождения металлов в различных пробах поверхностных вод бореальной зоны.
2. Количественно оценить в ходе экспериментов трансформацию растворенного органического вещества и эмиссию CO₂ под воздействием солнечного и УФ-излучения.
3. Оценить в ходе экспериментов изменение форм нахождения металлов (Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu) при солнечном и УФ облучении природных вод.
4. Оценить влияние инсоляции и биоты на растворенное органическое вещество и связанные с ним металлы в природных водах.

Научная новизна. В результате проведенного исследования получено, что при облучении солнечным и отдельно УФ-излучением происходит

изменение форм нахождения РОВ и связанных с ним металлов в различных поверхностных водах бореальной зоны: часть органо-минеральных соединений подвергается фотохимическому окислению с образованием более низкомолекулярных соединений, что может увеличить доступность металлов для биоты; другая часть переходит в форму более высокомолекулярных соединений, связанных с гидроксидами железа, стабилизированными органическими веществами. Проведение экспериментов по культивированию водных микроорганизмов на облученных в течение разного времени субстратах позволило оценить влияние фотохимических трансформаций на развитие гетеротрофных бактерий *Pseudomonas* sp.

Практическая значимость. Поверхностные воды являются основным источником питьевой воды, поэтому данные о фотохимических трансформациях форм нахождения металлов могут быть в дальнейшем использованы при разработке обновленных требований к качеству водных ресурсов. Кроме того, более детальное изучение процессов трансформации органического вещества и форм нахождения металлов особенно актуально в условиях возрастающей антропогенной нагрузки на водные экосистемы, а также глобального изменения климата и, как следствие, геохимических потоков элементов.

Защищаемые положения:

1. При облучении природных вод солнечным и УФ-светом происходит одновременно деструкция РОВ до более низкомолекулярных соединений (<1.4 нм, доля которых возрастает в среднем на 40%) и до неорганического углерода (до 20% от исходного РОУ минерализуется до CO₂ и 2–9% до гидрокарбоната) и образование более крупных (>0.22 мкм) органо-минеральных соединений с гидроксидами железа(III).

2. Металлы, которые в поверхностных водах находятся преимущественно в форме органических коллоидов размера 1.4 нм–0.22 мкм (Al, Cd, Pb, Mn, Cr, V), в результате облучения связываются с образующимися крупными органо-минеральными частицами, что может приводить к снижению концентрации этих элементов в водотоках и их накоплению в донных отложениях.

3. При фотохимической деструкции органо-минеральных соединений в природных водах содержание металлов Co, Cu, Mo, Zn, Ni (большая часть которых связана с низкомолекулярными органическими лигандами) во фракции <1.4 нм увеличивается после облучения. Лишь небольшая их часть может выводиться из раствора с образующимися крупными органо-минеральными агрегатами (>0.22 мкм).

Апробация работы. Основные положения и результаты исследования докладывались или были представлены в виде стендовых сообщений на конференциях регионального, всероссийского и международного уровней: X International Siberian Early Career GeoScientists Conference (Новосибирск,

2022), «Ломоносовские чтения» (Москва, 2017, 2018, 2019, 2022), «Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ)» (Москва, 2019 и 2021), «Биогеохимические особенности поведения органических веществ и металлов в наземных экосистемах» (Москва, 2020), Fourth International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «From Molecular Analysis of Humic Substances – to Nature-like Technologies» (HIT – 2017) (Москва, 2017), «Геология в развивающемся мире: X Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых» (Москва, 2017), «Человек и природа. Материалы XXVII Международной междисциплинарной конференции «Проблемы социоестественных исследований» и Международной междисциплинарной молодежной школы «Стратегии экономической безопасности» (2017).

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК Минобрнауки РФ для опубликования результатов диссертационных работ, и тезисы 11 докладов на конференциях.

Фактический материал. В основу работы положен экспериментальный материал, полученный автором в 2018–2021 гг. В работе исследованы 8 водных объектов (болота, реки, озера). Применялся комплексный подход, сочетающий предварительный анализ условий протекания возможных процессов в природе, проведение экспериментального моделирования и интерпретацию результатов с целью выявления механизмов процессов, происходящих в заданных условиях. С изучаемыми водами были проведены 4 серии основных экспериментов (влияние УФ-облучения, инсоляции, биоты и при совместном их воздействии). Всего было проанализировано 360 проб, в которых были измерены: pH, электропроводность, оптические плотности, содержание металлов, растворенного органического углерода и гуминовых веществ.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена массивом полученных аналитических данных, а также использованием современных инструментальных методов анализа веществ.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, в анализе научной литературы по теме диссертации, участии в полевых работах во Владимирской, Ярославской, Вологодской областях и Республике Карелия с отбором проб вод и проведением натурных и лабораторных экспериментов. Автор также выполнял фильтрацию и подготовку всех проб для анализа. Лично автором были выполнены измерения значений pH, Eh и электропроводности, содержаний растворенного органического углерода, гуминовых веществ, Fe²⁺, количества выделенного углекислого газа, сняты спектры оптического поглощения исследуемых проб вод и рассчитаны оптические коэффициенты. Под руководством сотрудника Лаборатории почвенной микробиологии В.В. Тихонова автор выполнил

эксперименты по культивированию бактерий на облученных субстратах. Автор выполнил обработку и обобщение полученных данных, сформулировал защищаемые положения.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, содержащего 212 источников (из них 175 на иностранном языке), указателей рисунков и таблиц и приложения. Работа изложена на 110 страницах, содержит 49 рисунков, 8 таблиц и 13 приложений.

Благодарности. Автор выражает огромную признательность к.г.-м.н. Сергею Анатольевичу Лапичкому и к.б.н. Ольге Юрьевне Дроздовой за руководство работой, ценные замечания, продуктивные дискуссии и всестороннюю поддержку. Автор признателен сотруднику кафедры геохимии М.А. Макаровой за помощь в определении содержания железа в пробах. Автор выражает благодарность сотрудникам факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова: В.В. Демину за помощь в определении растворенного органического углерода и В.В. Тихонову за помощь в проведении эксперимента по исследованию роста микроорганизмов. Автор также признателен сотрудникам лаборатории Géosciences Environnement Toulouse (GET) (Тулуза, Франция) О.С. Покровскому и О.В. Олейниковой, оказавшим помощь в выполнении определений микроэлементов методом ИСП-МС.

Исследования поддерживались грантами РФФИ (№ 18-05-00162, 20-35-90017) и РНФ (№ 21-77-10028), в которых автор выступал в качестве исполнителя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные цели и задачи исследования.

Глава 1. Обзор литературы

В главе рассмотрены основные характеристики природного органического вещества (ОВ) в водных системах: его источники, формы нахождения и трансформация в процессе миграции. Природное ОВ характеризуется большим структурным разнообразием, состоит преимущественно из соединений С, N, P, S и является важным источником питания для водных микроорганизмов. В результате смыва с почв атмосферными осадками, огромные количества аллохтонного ОВ попадают в малые водотоки и затем транспортируются в реки, озера и океаны, попутно подвергаясь процессам фото- и биодеструкции. В главе приведены общие сведения об этих процессах и современных методах их исследования.

Вторая часть обзора литературы посвящена формам нахождения металлов, которые в природных водах тесно связаны с ОВ, и методам их исследования. Показано, что в водных экосистемах металлы могут находиться

во взвешенной, коллоидно-дисперсной и истинно растворенной форме. Некоторые металлы необходимы для нормального функционирования живых организмов, однако в зависимости от концентрации и формы нахождения металлы могут также оказывать токсический эффект. В главе подробно рассмотрены основные геохимические характеристики и формы миграции в природных водах Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В серии экспериментов были исследованы пробы вод различных водоемов Владимирской, Ярославской, Вологодской областей и Республики Карелия (рис. 1). Сами эксперименты проводились на территории Владимирской области (Петушинский район) и Республики Карелия (озеро Ципринга). В главе приводится краткое физико-географическое и геологическое описание территории пробоотбора.

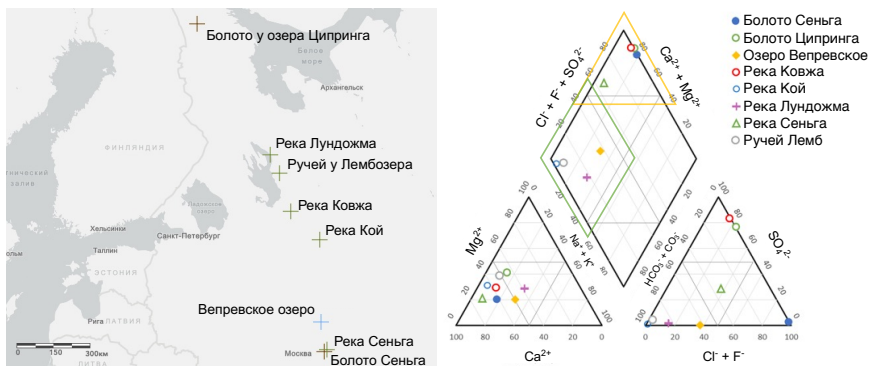


Рис. 1. Карта отбора проб и их гидрохимическая характеристика (диаграмма Пайпера)

Далее в главе приведены методы, использованные в работе, и схемы проведенных экспериментов (рис. 2). В экспериментах по фотодеструкции пробы облучались либо солнечным светом, либо кварцевой ртутной УФ-лампой. Биодеструкция исследуемых проб происходила в результате действия нативного микробного комплекса.



Рис. 2. Схемы проведения экспериментов

В исходных и фильтрованных образцах вод были измерены показатели pH (Hanna, HI 9025) и электропроводности (Hanna, HI 9033), спектры поглощения (спектрофотометр 511 UV-Vis, Portlab), общее содержание металлов методом ИСП-МС (Element-2 и Agilent 7500) и на атомно-

абсорбционном спектрофотометре Contr AA 300 (Analytik Jena Company), содержание неорганических анионов методом ионной хроматографии (Dionex ICS-2000), общее содержание растворенного органического углерода (РОУ) в водных пробах на анализаторе жидких проб (LiquiTOC trace, Elementar). Содержания гуминовых веществ (ГВ) в пробах определяли по реакции их связывания с красителем Толуидиновый синий (Sheng et al., 2007). Определение содержаний Fe(II) в исследуемых растворах природных вод проводилось по реакции образования окрашенных комплексов Fe^{2+} с феррозином (Viollier et al., 2000). Интенсивность выделения CO_2 определяли абсорбционным методом (Иванникова, 1992), в качестве поглотителя использовали КОН (0.05М).

Для разделения на фракции пробы пропускались через фильтры с размером пор 100 мкм, 0.22 мкм, 0.025 мкм и 1.4 нм. В соответствии с номенклатурой фирмы Millipore фильтр с маркировкой 1 кДа соответствует 1.4 нм. Для расчета форм нахождения растворенных металлов и состояния насыщения раствора по отношению к возможным твердым фазам использовали программу Visual MINTEQ версии 3.1 (Gustafsson, 2013) в сочетании с базой данных по Стокгольмской модели комплексообразования металлов и гуминовых веществ SHM.

Спектры поглощения фильтратов проб в диапазоне 200–700 нм были измерены в лаборатории с использованием кварцевой кюветы диаметром 1 см на спектрофотометре 511 UV-Vis (Portlab). По полученным данным были рассчитаны коэффициенты E_{254}/E_{436} , E_{470}/E_{655} , $SUVA_{254}$, S_R , асдом, которые используются в качестве косвенных показателей содержания ароматического углерода, молекулярной массы и источника РОВ (Weishaar et al., 2003; Helms et al., 2008; Drozdova et al., 2017; Chupakova et al., 2018).

Изменение биодоступности РОВ для микроорганизмов определяли по скорости роста и количеству выросших клеток нативной чистой культуры после инкубации на облученных пробах воды. Рост диагностировался спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности раствора при длине волны 620 нм (микропланшетный фотометр Tecan Sunrise). Для перевода оптической плотности в количество клеток был построен калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от количества микробных клеток.

Глава 3. Результаты и обсуждения

3.1. Трансформация органо-минеральных соединений природных вод под воздействием УФ-облучения

Исследуемая проба болота характеризуется высокими содержаниями органического вещества и железа. Концентрации РОУ и ГВ в фильтрате <0.22 мкм пробы до облучения составили 100 мг/л и 82 мг/л соответственно, железа – 7 мг/л.

3.1.1. Трансформация растворенного органического вещества под воздействием УФ-облучения

После УФ-облучения значение pH исследуемой пробы болота увеличилось с 4.2 до 6.9 в результате минерализации РОВ и трансформации РОУ в неорганический углерод (форму гидрокарбоната и углекислого газа). Содержание ГВ после УФ-облучения снизилось более чем в 6 раз. Концентрация РОУ уменьшилась на 70% по сравнению с исходным значением до облучения (рис. 3).

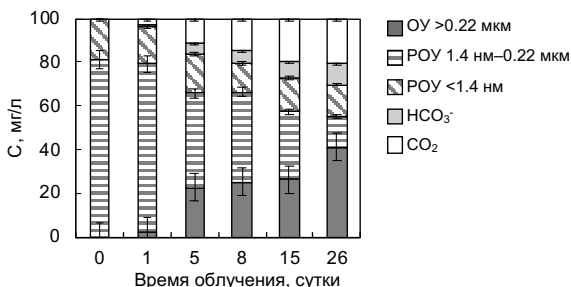


Рис. 3. Изменение формы нахождения органического углерода в пробе вод болота при УФ-облучении

В результате УФ-облучения 20% РОУ было преобразовано в углекислый газ (1.7 ммоль/л CO₂) и 9% перешло в форму гидрокарбоната. Еще 40% от всего РОУ перешло в форму более высокомолекулярных органических соединений (>0.22 мкм) и вывелось из раствора при перефильтрации. Степень снижения содержания РОУ при УФ-облучении, наблюдаемая в исследуемой болотной воде бореальной зоны, является самой высокой среди значений, измеренных в водных системах заболоченной части бореальной зоны (например, Lapiette, Del Giorgio, 2014).

Доля органического углерода (ОУ) во фракции <1.4 нм при УФ-облучении увеличилась с 18 до 51% относительно общего содержания РОУ. Это связано с образованием низкомолекулярных органических соединений, таких как щавелевая, янтарная, муравьиная, уксусная и кетокислоты, а также альдегиды, образование которых наблюдалось в других экспериментах по фотодеструкции РОВ (Backlund, 1992; Allard et al., 1994; Corin et al., 1996; Drozdova et al., 2017).

Уменьшение коэффициента асDOM в ходе эксперимента указывает на снижение содержания хромофорного РОВ в исследуемой пробе воды болота. Снижение значения коэффициента E₂₅₄/E₄₃₆ в 2 раза отражает снижение степени гумификации и ароматичности, что согласуется со снижением концентрации ГВ в исследуемой пробе воды в 6 раз за все время облучения. Уменьшение значения коэффициента E₄₇₀/E₆₅₅ указывает на снижение молекулярного размера РОВ в растворе при облучении. При этом снижение значения коэффициента спектрального наклона S₃₅₀₋₄₀₀ на 24% в результате облучения указывает на процесс формирования коллоидного ОБ.

3.1.2. Изменение форм нахождения металлов под воздействием УФ-облучения

Содержание железа в фильтрате <0.22 мкм вод болота за 26 дней УФ-облучения снизилось на 53% (рис. 4). В первый день эксперимента наблюдалось резкое увеличение концентрации Fe^{2+} от 45 до 3000 мкг/л. Вероятнее всего, доминирующим процессом восстановления железа был перенос заряда от органического лиганда к металлу (Garg et al., 2015). После 5–10 дней эксперимента происходило окисление Fe(II) до Fe(III), связанное с уменьшением содержания восстановителя в системе и/или увеличением pH раствора. До облучения высокая концентрация ГВ обеспечивала стабильные комплексы Fe(III) с органическими лигандами. Однако восстановление железа и одновременное окисление РОВ в первые дни эксперимента сделало Fe(II) доступным для окисления и последующего гидролиза с полимеризацией.

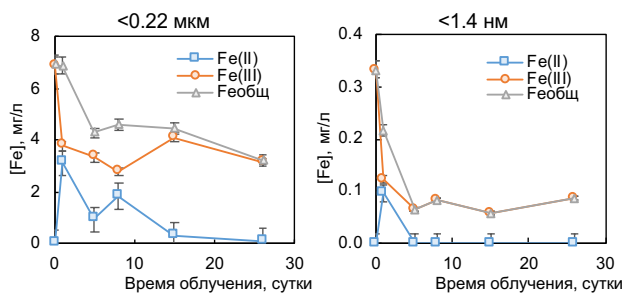


Рис. 4. Изменение концентрации Fe(II), Fe(III) и Fe_{общ} в фильтратах <0.22 мкм (А) и <1.4 нм (Б) вод болота при УФ-облучении

Полимеризация Fe(III) приводит к образованию малорастворимых частиц гидроксида (>0.22 мкм), которые выводятся из раствора при перефильтрации, что видно по снижению содержания железа в фильтрате <0.22 мкм в течение всего эксперимента. Часть коллоидного Fe(III), которая оставалась во фракции <0.22 мкм, была стабилизирована РОВ и, таким образом, не подвергалась агломерации и коагуляции в крупные частицы. Это согласуется с наблюдаемым увеличением количества железа во фракции 0.025–0.22 мкм после облучения.

Снижение содержания Pb, Cr, Co, La, Zn в фильтрате <0.22 мкм (рис. 5).

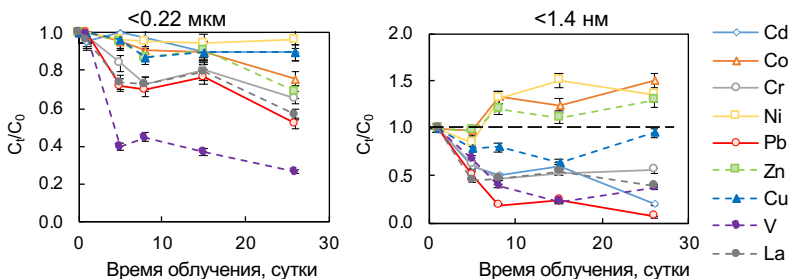


Рис. 5. Изменение концентрации металлов в фильтрате <0.22 мкм и <1.4 нм болотных вод при УФ-облучении в долях от исходного содержания (C_0 и C_t – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени t , соответственно)

Наблюдаемые изменения, скорее всего, связаны с удалением этих элементов из раствора вместе с образующимися органо-минеральными соединениями путем взаимодействия с поверхностными участками гидроксида Fe ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}^\ominus$) через высвобождение органического лиганда или образования тройных поверхностных комплексов (Stumm, 1992):



УФ-облучение значительно увеличило концентрацию Ni, Co и Zn во фракции <1.4 нм болотных вод (на 40, 48 и 43%, соответственно). Это, скорее всего, связано с разрушением их высокомолекулярных комплексов с органическими лигандами и образованием низкомолекулярных форм этих металлов.

3.1.3. Влияние трансформации органо-минеральных соединений природных вод при УФ-облучении на рост бактерий

Культивирование *Pseudomonas* sp. на болотной воде, не содержащей дополнительных питательных веществ и обработанной УФ-излучением, иллюстрирует влияние облучения на рост бактерий. Облученные в течение одного дня воды замедлили развитие бактерий по сравнению с исходным образцом (рис. 6). Увеличение лаг-фазы на 10 часов в УФ-облученных образцах может быть обусловлено изменением pH среды, и/или увеличением количества низкомолекулярных соединений (<1.4 нм) некоторых металлов (Ni, Co, Zn).

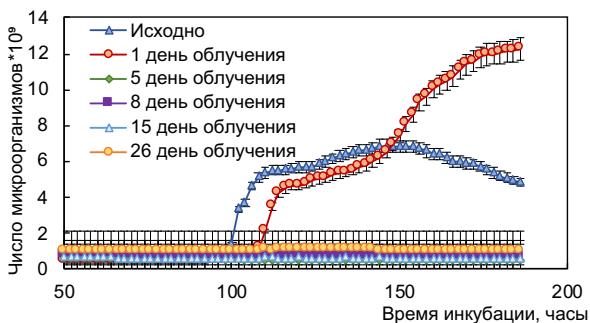


Рис. 6. Кривые роста нативной чистой культуры на субстратах: исходная и облученные пробы воды болота (фильтраты <0.22 мкм)

Увеличение количества бактерий, выросших на облученной в течение суток воде, может быть связано с образованием в результате происходящих процессов органических соединений более доступных для биоты. Кроме того, одним из механизмов усиления роста микроорганизмов может быть увеличение потенциальной биодоступности Fe за счет его восстановления до Fe(II). Длительное (5 дней и более) облучение болотной воды полностью подавляло рост бактерий.

Получено, что облучение поверхностных вод, богатых РОВ и железом, может приводить не только к снижению содержания РОВ за счет

минерализации и коагуляции, но и к снижению концентрации некоторых металлов (Fe, Pb, Cr, Co, La и Zn) в водных системах ниже по течению и их постепенному накоплению в донных отложениях. В то же время, доминирующие миграционные формы некоторых металлов меняются от высокомолекулярных органо-железистых коллоидов к низкомолекулярным органическим комплексам. Эти трансформации оказывают влияние на биодоступность РОВ и связанных с ним металлов.

Таким образом, при УФ-облучении болотных вод происходит трансформация РОВ и связанных с ним металлов. В результате образуются крупные органо-минеральные агрегаты, вместе с которыми могут соосаждаться такие металлы, как Pb, Cr, Co, La и Zn. В то же время происходит фотохимическая деструкция РОВ до более низкомолекулярных соединений вплоть до минерализации. И часть металлов (например, Ni, Co и Zn) остается в растворе, в том числе в комплексе с новообразованными низкомолекулярными органическими лигандами.

3.2. Трансформация органо-минеральных соединений водных объектов болотной зоны под воздействием инсоляции

Пробы вод для эксперимента были отобраны из различных природных водных объектов Владимирской (болото в истоке реки Сеньга – болото Сеньга), Ярославской (Вепревское озеро), Вологодской областей (река Кой, река Ковжа) и Республики Карелия (ручей у Лемб-озера, река Лундожма, болото на берегу озера Ципринга – болото Ципринга). Изучаемые объекты различаются по химическому составу, физико-химическим условиям, гидрологическому типу и режиму, условиям формирования, источникам растворенного и взвешенного вещества (табл. 1). Пробы болот Сеньга и Ципринга характеризуются кислым рН, а все остальные пробы – нейтральным или слабощелочным значением рН. Значения окислительно-восстановительного потенциала Eh водных объектах указывают на окислительную обстановку водной среды.

Таблица 1. Значения рН, электропроводности (κ), окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и содержания РОУ, ГВ и Fe_{общ} в фильтрах <0.22 мкм исходных проб эксперимента

Объект	рН	κ , мкСм/см	Eh, мВ	РОУ, мг/л	ГВ, мг/л	Fe _{общ} , мкг/л
бол.Сеньга	4.2	94	68	79.8	36.7	4093
оз.Вепревское	7.7	90	200	11.1	6.0	28
р.Кой	7.8	214	218	19.1	13.6	155
р.Ковжа	7.9	26	205	12.8	23.9	226
р.Лемб	7.8	33	212	21.8	6.3	394
р.Лундожма	7.1	39	184	26.3	15.3	706
бол.Ципринга	5.9	50	76	34.0	22.7	12555

3.2.1. Трансформация растворенного органического вещества при инсоляции

До облучения во всех пробах, кроме проб Вепревского озера и реки Ковжа, большая часть РОУ находилась в форме соединений 1.4 нм–0.22 мкм. После облучения содержание РОУ снизилось во всех исследуемых пробах (рис. 7). Наибольшее снижение содержания РОУ наблюдалось для проб болот Ципринга и Сеньга – на 59% и 73% соответственно. Несмотря на большое различие в исходных содержаниях РОУ в исследуемых водах, после облучения в растворенной фракции во всех пробах вод осталось 10–21 мг/л РОУ.

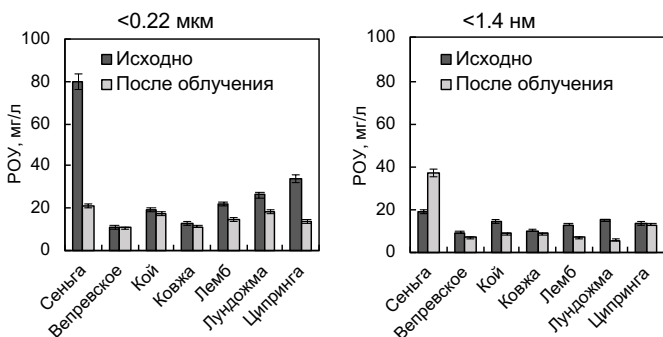


Рис. 7. Содержание РОУ в фильтрах <0.22 мкм и <1.4 нм исследуемых проб до и после облучения солнечным светом

Исходно доля РОУ <1.4 нм составляла 20–70% от всего РОУ в исследуемых пробах вод, а после облучения увеличилась до 80–98%. Также часть РОУ была минерализована до CO_2 и HCO_3^- . После облучения часть исходного РОУ перешла в форму более крупных соединений (>0.22 мкм).

В большинстве объектов в результате облучения солнечным светом наблюдается уменьшение показателя SUVA_{254} , а значит ароматичности РОУ, как в фильтрах <0.22 мкм, так и <1.4 нм. При этом большее изменение SUVA_{254} наблюдалось в фильтрах <0.22 мкм по сравнению с данными для фракции <1.4 нм, откуда следует, что основные изменения происходили в коллоидной фракции 1.4 нм–0.22 мкм. Увеличение коэффициента S_T после облучения указывает на снижение молекулярного веса органических соединений в исследуемых водах.

3.2.2. Изменение форм нахождения металлов при инсоляции

В исходных пробах Fe (также, как и РОУ) находилось, в основном, в коллоидных соединениях размером от 1.4 нм до 0.22 мкм (рис. 8), в виде комплексов с органическими лигандами (52–100%) по данным расчетов в программе Visual MINTEQ.

В пробах Вепревского озера, реки Кой, ручья Лемб и болота Ципринга более 80% растворенного железа перешло во фракцию >0.22 мкм. Максимальное количество (96% от исходного содержания) соединений железа >0.22 мкм образовалось в пробе болота Ципринга. В образце болота Сеньга после облучения солнечным светом 50% содержания железа оказалась во

фракции >0.22 мкм и 48% во фракции <1.4 нм. В пробах рек Ковжа и Лундожма наблюдалось минимальное снижение содержания железа в фильтрате <0.22 мкм (на 18% и 3% соответственно). Образующиеся крупные соединения (>0.22 мкм), как показано в главе 3.1, представлены гидроксидами железа, стабилизированными органическим веществом.

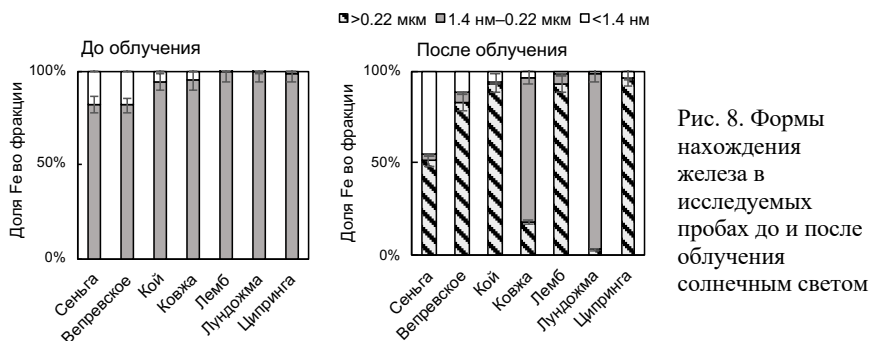


Рис. 8. Формы нахождения железа в исследуемых пробах до и после облучения солнечным светом

До облучения Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb в исследуемых пробах, как и Fe, находились преимущественно в коллоидной фракции 1.4 нм-0.22 мкм (рис. 9), в виде комплексов с РОВ (от 23 до 100%).

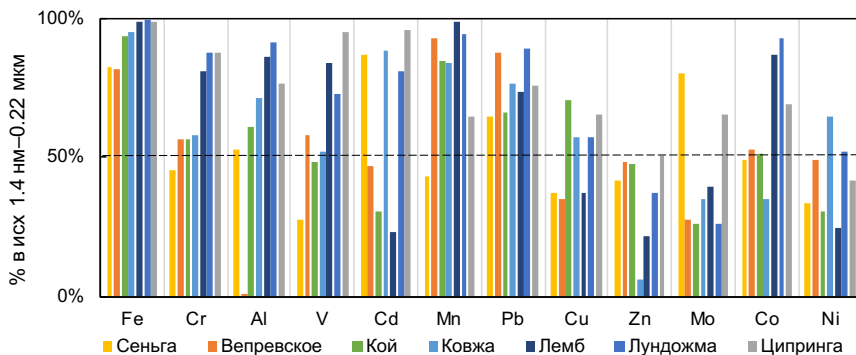


Рис. 9. Доля металла (в %) в коллоидной форме 1.4 нм-0.22 мкм до облучения

Изменение концентрации этих металлов в фильтратах исследуемых проб коррелирует с количеством железа во фракции >0.22 мкм после облучения. Переход Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb во фракцию >0.22 мкм после облучения (рис. 10) может быть обусловлен связыванием с положительно заряженной поверхностью образующихся гидроксидов железа по механизму, описанному в предыдущей главе. Помимо этого, некоторые металлы (Al, Mn) могли образовывать индивидуальные гидроксиды после фотодеструкции комплексов металлов.

Во всех пробах наименьшее выведение из раствора во фракцию >0.22 мкм после облучения отмечено для Cu, Zn, Mo, Co и Ni. Большая часть этих металлов исходно была представлена низкомолекулярными соединениями (<1.4 нм). По данным расчетов Visual MINTEQ Zn, Co и Ni в исходных пробах находятся преимущественно в форме органических соединений, Mo – почти полностью в неорганической форме. Образование гидроксидов железа, стабилизированных ОВ, не оказало значительного влияния на распределение этих металлов. После воздействия солнечного света в растворенной форме осталось 66–98% от исходного содержания этих металлов.

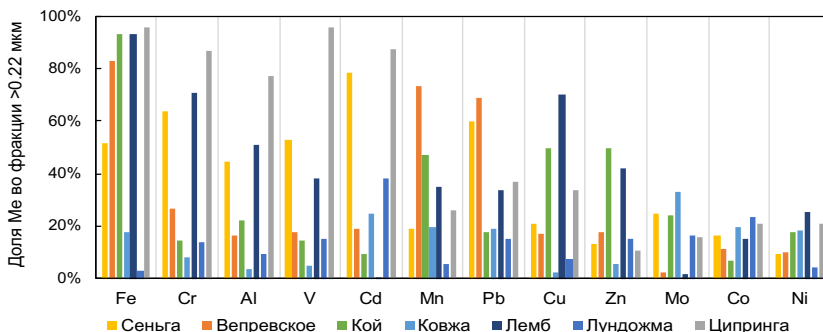


Рис. 10. Доля элемента во фракции >0.22 мкм после облучения солнечным светом в % от исходного содержания в фильтрате <0.22 мкм (средние значения)

Увеличение доли всех металлов в низкомолекулярной фракции <1.4 нм (рис. 11) после облучения связано с разрушением высокомолекулярных органических соединений и образованием низкомолекулярных органических лигандов, связывающих ионы металлов. Аналогичные результаты были получены при облучении солнечным светом болотных и почвенных вод территории водосборного бассейна озера Ципринга в работе (Дроздова и др., 2018). Это также согласуется с увеличением доли РОУ во фракции <1.4 нм после облучения (рис. 7).

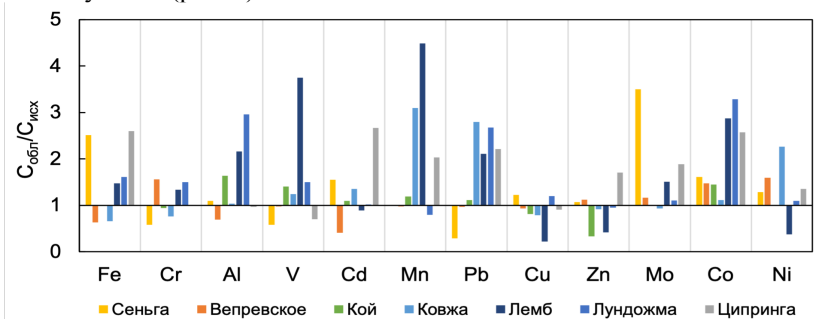


Рис. 11. Изменение содержания металлов в фильтрате <1.4 нм после облучения (относительно растворенной формы до облучения)

Таким образом, во всех исследуемых пробах поверхностных вод одновременно происходило два процесса: 1) деструкция высокомолекулярных органических соединений и образование низкомолекулярных органических молекул и комплексов металлов, и 2) образование органо-минеральных соединений >0.22 мкм, представленных гидроксидами железа, стабилизированными ОВ. Такие металлы, как Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb, которые исходно в растворе находятся в коллоидной форме (1.4 нм–0.22 мкм), соосаждаются с образующимися органо-минеральными частицами. В то же время Zn, Mo, Co, Ni, большая часть которых связана с низкомолекулярными органическими лигандами, остаются в растворе преимущественно в форме низкомолекулярных соединений (<1.4 нм), которые, как известно, могут быть более биодоступны.

3.3. Трансформация органо-минеральных соединений при одновременном воздействии инсоляции и биоты

Объектами исследования в данном эксперименте были контрастные пробы природных вод из болота, питающего реку Сеньга (далее – *болото*), и из устья реки Сеньга (далее – *река*). Точка отбора пробы из реки Сеньга находится приблизительно на 14 км ниже по течению от точки отбора пробы болота, хотя реальное расстояние может быть в несколько раз больше из-за меандрирующего русла реки Сеньга. Особенности физико-географических условий территории обуславливают высокое содержание железа и гуминовых веществ в исследуемых поверхностных водах (Асеев, Веденская, 1962; Сидоренко, 1966) (табл. 2).

Таблица 2. Значения рН, электропроводности (α), содержания РОУ, ГВ и $Fe_{\text{общ}}$ в фильтрах <0.22 мкм исходных проб эксперимента

Объект	рН	α , мкСм/см	РОУ, мг/л	ГВ, мг/л	$Fe_{\text{общ}}$, мкг/л
Болото	4.3	79	122	101	4641
Река	7.6	94	39	19	2403

Трансформация органо-минеральных соединений происходила под воздействием: а) биоты (фильтраты <100 мкм, без облучения, только нативный микробный комплекс); б) биоты и инсоляции (фильтраты <100 мкм, облучение проб солнечным светом в присутствии биоты) и в) инсоляции (фильтраты <0.22 мкм, облучение стерильных проб).

В результате проведения экспериментов в исследуемых пробах увеличились значения рН: максимум до 4.8 в пробе болота и до 8.5 в пробе реки. В контрольных пробах значимых изменений рН не происходило.

3.3.1. Трансформация растворенного органического вещества при фото- и биодеструкции органо-минеральных соединений природных вод

Исходная концентрация РОУ в пробе болота (122 мг/л) была существенно выше, чем в пробе реки (39 мг/л). В течение 10 дней инкубации

содержание РОУ снижалось во всех пробах эксперимента, причем в пробе реки более интенсивно, чем в пробе болота (рис. 12). В водах болота в результате эксперимента было минерализовано не более 7% от исходного содержания органического углерода (ОУ), в то время как в водах реки в результате фотодеструкции было минерализовано 18% исходного ОУ, биодеструкции – 11%, а при облучении в присутствии биоты – уже 23%. Наибольшая скорость минерализации наблюдалась под воздействием инсоляции и биоты одновременно.

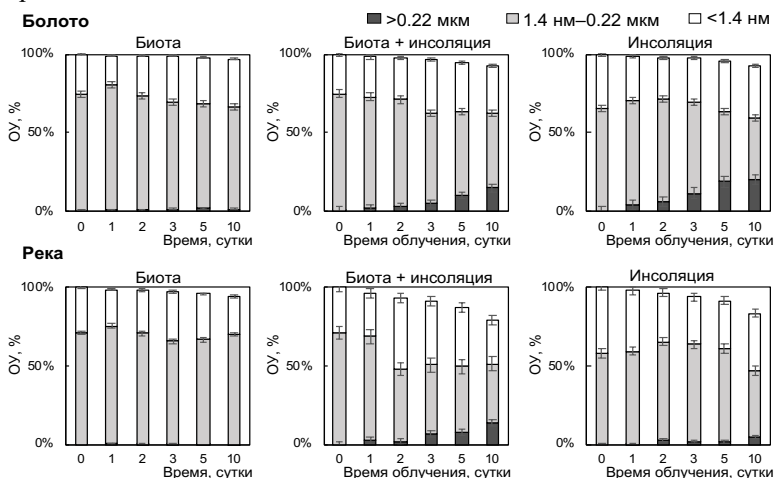


Рис. 12. Изменение концентрации органического углерода (ОУ) в различных размерных фракциях в ходе экспериментов с пробами вод болота и реки в % от исходного содержания

В воде болота в результате фото- и биодеструкции (в том числе в результате только инсоляции) 15–20% исходного ОУ перешло в форму соединений >0.22 мкм. В водах реки в результате фото- и биодеструкции 14% исходного содержания ОУ перешло в форму соединений >0.22 мкм, в результате фотодеструкции – 5% от исходного ОУ. Как в водах болота, так и реки, биодеструкция не привела к образованию органических соединений >0.22 мкм. Во всех исследуемых пробах облучение солнечным светом привело к увеличению доли низкомолекулярного (<1.4 нм) ОУ.

Исходное содержание ГВ также было больше в пробах болота (120 мг/л), чем в пробах речных вод (19 мг/л). В ходе эксперимента наблюдалось снижение содержания ГВ во всех пробах вод. В то же время под влиянием инсоляции существенного изменения значений $SUVA_{254}$ во фракции <0.22 мкм обеих проб не наблюдалось (изменения составили менее 12%). Это может быть связано с одновременным удалением ароматического высокомолекулярного РОВ, которое может влиять на величину поглощения при 254 нм (Weishaar et al., 2003; Hudson et al., 2007). В эксперименте по

биодеструкции не наблюдалось значительных изменений оптической плотности в диапазоне 200–700 нм и значений $SUVA_{254}$.

По полученным данным о снижении содержания ГВ, РОУ и изменению оптических характеристик исследованных образцов можно заключить, что наиболее интенсивная трансформация органических соединений в образцах воды происходит под действием инсоляции, в то время как биодеструкция оказала значительно меньшее влияние на РОВ. Облучение исследованных образцов воды в присутствии биоты, т.е. одновременное действие процессов био- и фототрансформации, увеличивало интенсивность трансформации РОВ по сравнению с действием только солнечного света.

Таким образом, разница в содержании РОУ примерно в два раза в болотной и речной воде может быть объяснена не только естественным разбавлением грунтовыми водами и атмосферными осадками, но и тем, что под воздействием солнечной радиации и биоты часть органического вещества минерализуется и/или трансформируется в более высокомолекулярные соединения и потенциально может накапливаться в донных отложениях.

3.3.2. Изменение форм нахождения металлов при фото- и биодеструкции органо-минеральных соединений природных вод

Содержание железа в фильтрате <0.22 мкм болотных вод (4.6 мг/л) было почти в два раза выше, чем в фильтрате <0.22 мкм речных вод (2.4 мг/л). До начала эксперимента большая часть растворенного Fe в образцах находилась во фракции 1.4 нм–0.22 мкм (рис. 13). Моделирование в программе Visual MINTEQ показало, что в исходных пробах исследуемых вод до 98% Fe в растворенном виде находится в форме комплексов с органическими веществами, 80–83% которых являются отрицательно заряженными соединениями (по данным ионообменной хроматографии).

В болотных водах доля Fe в фильтрате <1.4 нм увеличивалась в ходе эксперимента, тогда как в речных водах доминирующим процессом было образование крупных соединений железа – гидроксидов Fe(III), стабилизированных органическими лигандами. При одновременном воздействии биоты и солнечного света практически все железо в пробе речной воды (99%) было преобразовано в соединения >0.22 мкм, при инсоляции – 54%.

Показано, что в водах реки основным процессом при трансформации органо-минеральных соединений был процесс образования мелкодисперсных частиц (>0.22 мкм). Более значительные изменения наблюдались в результате совместного воздействия биоты и инсоляции на воды реки. В тоже время, интенсивность и время воздействия облучения и биоты были недостаточными для полного разрушения высокомолекулярных комплексов Fe-POB в пробе болота, и произошло лишь уменьшение молекулярного размера органических комплексов железа.

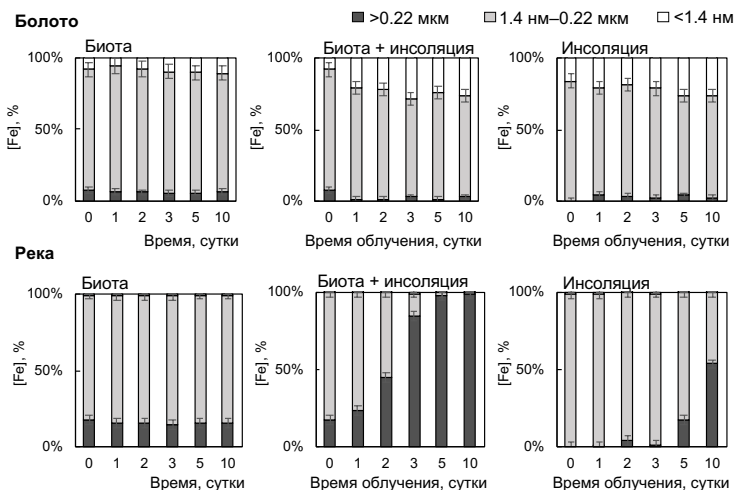


Рис. 13. Изменение содержания Fe в различных размерных фракциях исследуемых проб болота и реки под влиянием биоты и инсоляции

Концентрация Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb практически не изменилась в фильтрате <0.22 мкм болотных вод, но увеличилась в фильтрате <1.4 нм в результате эксперимента (рис. 14).

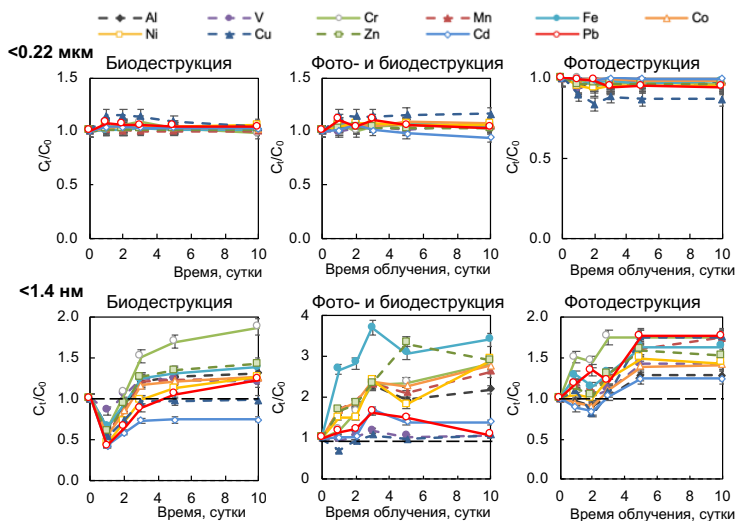


Рис. 14. Изменение концентрации металлов в водах болота под влиянием биоты и инсоляции (C_0 и C_t – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени t , соответственно)

Наиболее значительные изменения наблюдались в результате совместного воздействия биоты и инсоляции: содержание Zn, Co, Ni, Cr в фильтрате <1.4 нм увеличилось в 3 раза, Mn – в 2.6 раза, Al – в 2.2 раза. Такое увеличение концентрации металлов во фракции <1.4 нм при солнечном облучении может быть связано с разрушением высокомолекулярных комплексов металлов с органическим веществом и образованием более низкомолекулярных форм. Основные изменения концентраций металлов в различных фракциях происходили в течение первых 3–5 дней, в период с 5 по 10 день существенных изменений в содержании элементов в различных фракциях не наблюдалось. Снижение на 30–50% концентрации металлов в фильтрате <1.4 нм после первого дня эксперимента по биодеструкции может быть обусловлено адсорбцией катионов металлов на поверхности бактерий. Это происходило до основного разрушения коллоидного ПОВ и образования низкомолекулярных (<1.4 нм) органических комплексов этих металлов.

Расчеты в программе Visual MINTEQ показали, что больше 50% Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} в фильтрате <0.22 мкм в болотных водах находится в форме комплексов с органическими соединениями. В ходе эксперимента наблюдается незначительное увеличение степени комплексообразования между металлами и ПОВ, что частично отражает образование низкомолекулярных органических форм <1.4 нм.

В водах реки по данным моделирования более 50% Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} находится в форме комплексов с органическими лигандами. Снижение степени комплексообразования Al с ПОВ в пробе реки отражает образование нерастворимых окси(гидр)оксидов Al.

В речных водах инкубация в присутствии биоты без облучения практически не привела к изменению концентрации металлов в фильтрате <0.22 мкм; в фильтрате <1.4 нм концентрация большинства металлов снизилась (рис. 15).

Максимальное снижение концентрации металлов в фильтрате <0.22 мкм речной воды произошло в результате одновременного воздействия биоты и инсоляции. Так, концентрация растворенных форм Zn и Cd снизилась на 80%, Pb, V, Al – на 60–70%, Mn – на 44%, Co – на 31%, Cu – на 24%. В результате только инсоляции в фильтрате <0.22 мкм снизились концентрации Fe – на 54%, Al – также на 54%, Mn – на 59%, Zn – на 40%, Cd – на 37%, Co – на 17%. При инсоляции речной воды коллоидные гидроксиды Fe были дестабилизированы и коагулировали в виде аморфных частиц большего размера. Другие микроэлементы (Zn, Cd, Pb, V, Al, Mn, Co, Cu) либо соосаждались, либо адсорбировались на поверхности вновь образованных частиц, становясь недоступными для образования низкомолекулярных комплексов <1.4 нм с фотолитически образованными органическими лигандами.

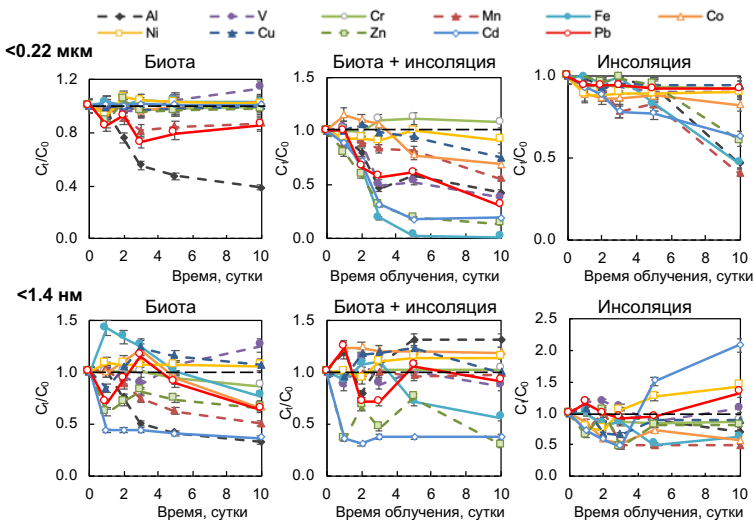


Рис. 15. Изменение концентрации металлов в водах реки под влиянием биоты и инсоляции (C_0 и C_t – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени t , соответственно)

Таким образом, наибольшие преобразования в исследуемых пробах вод болота и реки происходили при одновременном действии нативного микробного комплекса и солнечного света (рис. 16). Фотохимическое окисление соединений Fe-POB приводило к образованию и коагуляции гидроксидов Fe(III). В отличие от болотных вод, в речной воде в результате облучения наблюдалось значительное снижение содержания Zn, Cd, Pb, V, Al, Mn, Co, Cu в фильтратах $<0.22 \mu\text{m}$, особенно в присутствии биоты. Такое снижение концентрации металлов в речных водах связано с их удалением из раствора с образующимися крупными ($>0.22 \mu\text{m}$) органо-минеральными соединениями, что потенциально делает их менее биодоступными. В то же время концентрация Ni, Cr, Zn и Mn в фильтрате $<1.4 \text{ nm}$ увеличилась в результате фото- и биодеструкции высокомолекулярных комплексов металлов с органическим веществом и образования более низкомолекулярных форм.

Наблюдаемые различия в результатах инкубации болотных и речных вод могут быть связаны с различными исходными характеристиками, такими как значения pH, количество комплексообразующих лигандов, исходные формы нахождения металлов и степень уже произошедшей трансформации органо-минеральных соединений. Процессы трансформации зависят от распределения Fe(III) между его окси(гидрокси)дными и органическими комплексами и размера этих соединений. Так, в болотных водах, где Fe(III) находится преимущественно в форме Fe-органических комплексов, после 10 дней экспериментов наблюдалось уменьшение размера его соединений с органическими лигандами и увеличение доли других металлов в

низкомолекулярной фракции (<1.4 нм). В то время как в речных водах коагуляция коллоидов Fe под влиянием инсоляции привела к удалению части металлов из раствора.

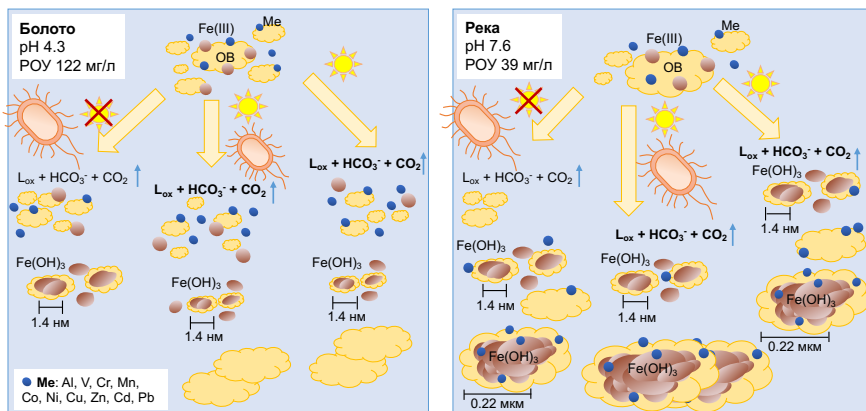


Рисунок 16. Схема процессов, происходящих при биодеструкции, фото- и биодеструкции и только фотодеструкции вод болота и реки

Полученные результаты показали, что в зависимости от внешних факторов (воздействие солнечного света, микробные консорциумы) от 50 до 80% исходного металла, находящегося в коллоидной форме, может переходить в более крупные соединения менее чем за неделю реакции. Это время сопоставимо с типичным временем пребывания воды в богатых органикой озерах, прудах и ручьях бореальных торфяников (Ala-aho et al., 2018a,б). Таким образом, совместное био- и фоторазложение следует рассматривать как процесс первостепенной важности в контроле миграции РОУ и микроэлементов в богатых органическими веществами поверхностных водах болотно-лесных экосистем.

Заключение

При солнечном и УФ-облучении природных вод происходит фотохимическое окисление органо-минеральных и органических соединений с образованием низкомолекулярных органических комплексов, CO_2 и гидрокарбонатов. Снижение размера органических соединений в результате облучения делает эти соединения более доступными для водных микроорганизмов, что приводит к увеличению интенсивности процессов биодеструкции. При этом наблюдалось увеличение количества низкомолекулярных соединений (<1,4 нм) таких металлов, как Co, Cu, Mo, Zn, Ni.

Одновременно при облучении поверхностных вод происходит образование новых высокомолекулярных (>0.22 мкм) органо-минеральных

соединений, представленных оксигидроксидами железа(III), стабилизированными органическими лигандами. С этими органо-минеральными частицами могут соосаждаться такие металлы, как Cr, Al, V, Cd, Pb. Образование крупноразмерных (0.22–100 мкм) органо-минеральных соединений делает эти металлы менее биодоступными. Также облучение природных вод может приводить к снижению концентрации этих металлов в водотоках и их накоплению в донных отложениях.

Описанные выше процессы фотохимической трансформации наблюдались во всех исследуемых пробах поверхностных вод, однако направление и степень произошедших трансформаций оказалась различной. Наблюдаемые отличия связаны с исходными характеристиками вод, такими как кислотность среды, количество комплексообразующих лигандов, исходные формы нахождения металлов и степень уже произошедшей трансформации органо-минеральных соединений.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus

1. Алешина А.Р., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Изменение форм металлов при фотохимическом окислении органо-минеральных соединений в болотных и речных водах // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2022, №4, с. 157–163. (0.6 авт.л.) *Импакт-фактор РИНЦ: 0.411. Доля участия: 0.7.*

Переводная версия: Aleshina A.R., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. Changes in the Forms of Metal Occurrence during Photochemical Oxidation of Organo-Mineral Compounds in Swamp and River Waters // Moscow University Geology Bulletin, 2022, №4, p. 605–611. *Impact factor SJR: 0.22.*

2. Drozdova O.Yu., Aleshina A.R., Tikhonov V.V., Lapitskiy S.A., Pokrovsky O.S. Coagulation of organo-mineral colloids and formation of low molecular weight organic and metal complexes in boreal humic river water under UV-irradiation // Chemosphere, 2020, №250, с. 1–10. (1.5 авт.л.) *Impact factor SJR: 1.73. Доля участия: 0.5.*

3. Орлянкин В. Н., Алешина А. Р. Использование матриц высот SRTM в предварительных расчетах и картографировании глубин потенциального паводкового затопления речных пойм // Исследование Земли из космоса, 2019, № 5, с. 72–81. (0.7 авт.л.) *Импакт-фактор РИНЦ: 0.959. Доля участия: 0.5.*

Прочие публикации

4. Aleshina A.R. Changes in the forms of dissolved organic matter and iron under irradiation in natural boreal waters // X International Siberian Early Career Geoscientists Conference, 2022, pp. 168–170.

5. Алешина А.Р. Влияние инсоляции на биодоступность растворенного органического вещества и связанных с ним металлов в воде реки Сеньга // Международный научно-исследовательский журнал, 2021, №109, с. 145–149.
6. Алешина А.Р. Влияние инсоляции на процесс биодеградации растворенного органического вещества в водах реки Сеньга // Сборник «Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов», 2021. ВЕСЭМПГ–004.
7. Алешина А.Р., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Изменение форм металлов в водах болота при УФ-облучении // Сборник «Биогеохимические особенности поведения органических веществ и металлов в наземных экосистемах», 2020, с. 3–8.
8. Дроздова О.Ю., Алешина А.Р., Лапицкий С.А. Изучение фотохимической трансформации органо-минеральных соединений в природных водах // Сборник «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии», 2019, с. 355–358.
9. Алешина А.Р. Эколого-геохимическая оценка фотохимической трансформации органо-минеральных соединений в природных водах // Сборник «Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2019», 2019. С. 1–2.
10. Алешина А.Р. Оценка изменений органо-минеральных комплексов в природных водах под воздействием солнечного света // Сборник «Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2018», 2018. С. 1–2.
11. Алешина А.Р., Дроздова О.Ю. Эколого-геохимическая оценка процесса фотодеструкции органо-минеральных комплексов в поверхностных водах бореальной зоны // Сборник «Геология в развивающемся мире: сб. научн. тр. по материалам X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых», 2017, с. 242–243.
12. Aleshina A.R., Lapitskiy S.A., Drozdova O.Yu. Transformation of dissolved organic matter in natural waters during photodestruction // Fourth International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «From Molecular Analysis of Humic Substances – to Nature-like Technologies (HIT – 2017)», 2017. P. 49.
13. Алешина А.Р. Изменение биодоступности тяжелых металлов в природных водах при фотодеструкции органо-минеральных комплексов // Сборник «Человек и природа. Материалы XXVII Международной междисциплинарной конференции «Проблемы социоестественных исследований» и Международной междисциплинарной молодежной школы «Стратегии экономической безопасности», 2017. С. 14–15.
14. Алешина А.Р. Трансформация природных органических веществ поверхностных вод под воздействием УФ-облучения // Сборник «Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2017», 2017. С. 1–2.