

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научные руководители:  
к.г.-м.н., с.н.с.  
Лапицкий Сергей Анатольевич,  
к.б.н.  
Дроздова Ольга Юрьевна

Москва – 2023

## Оглавление

<b><i>Введение</i></b> .....	<b>4</b>
<b><i>Глава 1. Обзор литературы</i></b> .....	<b>8</b>
<b>1.1. Органическое вещество в природных водах</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2. Формы нахождения металлов (Fe, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu) в природных водах</b> .....	<b>12</b>
<b><i>Глава 2. Объекты и методы исследования</i></b> .....	<b>27</b>
<b>2.1. Физико-географическая и геологическая характеристики районов исследований</b> ....	<b>27</b>
<b>2.2. Методы исследования</b> .....	<b>33</b>
<b>2.3. Схемы экспериментов</b> .....	<b>36</b>
2.3.1. Исследование трансформации органо-минеральных соединений природных вод под воздействием УФ-облучения .....	37
2.3.2. Исследование трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции.....	38
2.3.3. Исследование трансформации органо-минеральных соединений при одновременном воздействии инсоляции и биоты.....	40
<b><i>Глава 3. Результаты и обсуждения</i></b> .....	<b>43</b>
<b>3.1. Трансформация органо-минеральных соединений природных вод под воздействием УФ-облучения</b> .....	<b>43</b>
3.1.1. Трансформация растворенного органического вещества под воздействием УФ-облучения .....	43
3.1.2. Изменение форм нахождения металлов под воздействием УФ-облучения.....	47
3.1.3. Влияние трансформации органо-минеральных соединений природных вод при УФ-облучении на рост бактерий.....	53
<b>3.2. Трансформация органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции</b> .....	<b>56</b>
3.2.1. Трансформация растворенного органического вещества при инсоляции .....	57
3.2.2. Изменение форм нахождения металлов при инсоляции.....	61
<b>3.3. Трансформация органо-минеральных соединений при одновременном воздействии инсоляции и биоты</b> .....	<b>68</b>
3.3.1. Трансформация растворенного органического вещества при фото- и биодеструкции органо-минеральных соединений природных вод.....	69
3.3.2. Изменение форм нахождения металлов при фото- и биодеструкции органо-минеральных соединений природных вод.....	74

<i>Заключение.....</i>	<i>82</i>
<i>Список литературы.....</i>	<i>83</i>
<i>Указатель рисунков.....</i>	<i>100</i>
<i>Указатель таблиц.....</i>	<i>103</i>
<i>Приложения.....</i>	<i>104</i>

## Введение

**Актуальность темы.** 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 металлов, 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 CO<sub>2</sub> 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 органоминеральных 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  $\text{CO}_2$  и 2–9% до гидрокарбоната) и образование более крупных ( $>0.22$  мкм) органоминеральных 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 органоминеральными частицами, что может приводить к снижению концентрации этих элементов в водотоках и их накоплению в донных отложениях.
3. При фотохимической деструкции органоминеральных 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 органоминеральными 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 натуральных 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,  $\text{Fe}^{2+}$ , 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 Лапицкому 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 и помощь в проведении экспериментов 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 РФФИ (№ 21-77-10028), в которых автор выступал в качестве исполнителя.

## Глава 1. Обзор литературы

### *1.1. Органическое вещество в природных водах*

Природное органическое вещество (ОВ) является одним из крупнейших и наиболее динамичных резервуаров углерода в водных экосистемах (Jiao et al., 2010; Massicotte et al., 2017) и вносит значительный вклад в углеродный баланс континентального масштаба (Wachenfeldt, Tranvik, 2008; Wünsch et al., 2018). ОВ в водной среде представляет собой сложную смесь углерод-, азот-, фосфор- и серосодержащих молекулярных фрагментов с молекулярной массой от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч дальтон (Да) (Zhang et al., 2021). ОВ обычно состоит из низкомолекулярных органических кислот и макромолекулярных компонентов, например, ферментов, гуминовых кислот, полифенола и аминокислот. ОВ характеризуется очень большим структурным и композиционным разнообразием (Koch et al., 2005; Hertkorn et al., 2008), что является следствием множества источников и процессов, в которые ОВ вовлекается в окружающей среде (Kothawala et al., 2015; Wünsch et al., 2018; Zark, Dittmar, 2018).

По источнику ОВ в природных водах можно разделить на два типа: аллохтонное (поступает путем смыва с почв атмосферными осадками) и автохтонное (продуцируется в толще воды фитопланктоном и макрофитами). Ручьи и реки являются наиболее важными источниками аллохтонного ОВ озер и океанов (Hedges et al., 1997; Algesten et al., 2004; Hansell et al., 2004; Dittmar et al., 2006). В результате выщелачивания из верхнего слоя почвы и растительной подстилки ОВ вещество попадает в поверхностные горизонты малых водосборов и далее с различными водотоками транспортируется в озера и эстуарии (Algesten et al., 2004; Drozdova et al., 2017b; Massicotte et al., 2017; Савенко, Покровский, 2019). Большинство поверхностных вод бореальной зоны характеризуются повышенным содержанием ОВ, которое находится в форме высоко- и низкомолекулярных гуминовых и фульвокислот, органических и органо-минеральных коллоидов (Pokrovsky, Schott, 2002; Pina et al., 2016).

В связи с глобальным изменением климата и, как следствие, таянием ледников и вечной мерзлоты, изменением количества осадков, а также увеличением антропогенного влияния, поверхностный сток ОВ в водные экосистемы и далее в океаны увеличивается, поэтому роль ОВ в глобальном биогеохимическом цикле только возрастает (Hedges, 2002; Callesen et al., 2003; Weyhenmeyer et al., 2016; Sulzberger et al., 2019). В Швеции, как и в ряде других стран Северной Европы и Северной Америки, концентрация растворенного органического углерода (РОУ), обычно используемая в качестве косвенного показателя содержания растворенного органического вещества (РОВ), увеличивается в поверхностных водах (Lavonen et al., 2015). В

настоящее время неясно, стабилизируется ли концентрация РОУ или продолжит расти в будущем, и какие изменения в составе РОВ могут произойти.

Традиционно РОВ называют фракцию, прошедшую через фильтр с размером пор 0.45 мкм или 0.22 мкм. В экспериментах по изучению РОВ boreальных и субарктических вод не наблюдалось статистически значимых различий концентраций РОВ во фракциях <0.45 мкм и <0.22 мкм (Pokrovsky, Schott, 2002; Pokrovsky et al., 2006, 2012, 2016). В данной работе выбор фильтра 0.22 мкм обусловлен еще и задачей удаления микроорганизмов из раствора для минимизации, насколько это возможно, процессов биодеструкции. В работах (Kitidis, 2002; Mazoyer et al., 2022) показано, что фильтрация раствора через фильтр с размером пор 0.22 мкм удаляет 99,5% бактерий.

РОВ представляет собой самый большой резервуар органического углерода в морских и пресноводных экосистемах, равный по размеру атмосферному углекислому газу (Hansell et al., 2009; Wünsch et al., 2018). Растворенный органический углерод в настоящее время считается основным субстратом и источником энергии для водных гетеротрофных микроорганизмов, и его можно считать основой планктонной трофической цепи (Farjalla et al., 2006; Mostofa et al., 2011; Quigley et al., 2019). Кроме углерода, РОВ содержит в себе также растворенные азот, фосфор и серу (Cleveland et al., 2004). Часть РОВ легко модифицируется микроорганизмами (Jiao et al., 2010; Ide et al., 2017), так как микробы могут непосредственно усваивать только небольшие органические соединения, включая мономеры и короткие пептиды (Weiss et al., 1991), в то время как для гидролиза более крупных соединений могут использоваться внеклеточные ферменты (Vähätalo et al., 2003; Arnosti et al., 2005). Доступность РОВ для гетеротрофных бактерий также зависит от его биохимического состава и концентрации неорганических питательных веществ, которые могут играть роль лимитирующего фактора (Тихонов и др., 2010; Teixeira et al., 2013; Quigley et al., 2019).

Трансформация РОВ в процессе миграции в водных экосистемах является важным процессом, контролирующим биологический цикл углерода и связанных с ним элементов и общее функционирование водных экосистем. Главные процессы, ответственные за трансформацию РОВ, – это био- и фотодеструкция (Hernes, Benner, 2003; Cory et al., 2014, 2015; Amado et al., 2015; Oleinikova et al., 2017), и оба они зависят от исходных свойств РОВ (Wetzel et al., 1995; Vachon et al., 2017). Вызванный солнечным светом фотолиз – основной фактор трансформации РОВ в природных водах, так как молекулы РОВ очень фотореактивны (Meng et al., 2013; Xue et al., 2016).

Фотохимическая трансформация органических и неорганических растворенных веществ в поверхностных водах может происходить путем прямого фотолиза (когда поглощение

излучения молекулой вызывает ее изменение) или косвенного (когда образуются химически активные переходные формы) (Boreen et al., 2003; Wayne, 2005). Процесс косвенного фотолиза не требует поглощения солнечного света соединением.

В процессе прямого фотолиза определенные соединения поглощают солнечное излучение, что запускает их фототрансформацию путем разрыва внутренних связей и фотоионизации (Wang et al., 2007). Основным светопоглощающим компонентом природного ОВ является окрашенное или хромофорное растворенное органическое вещество (ХРОВ), состоящее в основном из ароматических аминокислот, фенолов лигнина и неопределенных гуминовых веществ (Zhang et al., 2021). В водных экосистемах ХРОВ препятствует проникновению солнечного света в толщу воды, таким образом защищая водные организмы от вредного воздействия солнечного УФ-излучения (Zhang et al., 2021). В общем виде, реакции прямого (1) и косвенного (2) фотолиза можно представить следующим образом (по Sulzberger et al., 2019):



Основными продуктами фотолиза в природных водах являются гидроксил радикал ( $\bullet\text{OH}$ ), синглетный кислород ( $^1\text{O}_2$ ) и триплетное состояние ХРОВ ( $^3\text{ХРОВ}^*$ ) (Boдрато, Vione, 2014; Bacilieri et al., 2022). Фотохимические трансформации железа также способствуют образованию радикалов и, следовательно, являются катализаторами окисления ОВ в природных водах (Voelker et al., 1997). Вовлечение железа в фотохимические процессы и высвобождение его из разрушающихся органических комплексов обуславливает, наряду с минерализацией РОВ, образование новых, крупных агрегатов Fe-РОВ (Helms et al., 2013). Более подробно этот процесс рассмотрен в разделе 1.2. После фтора, гидроксильный радикал  $\bullet\text{OH}$  является самым активным окислителем, который, взаимодействуя с растворенными компонентами, инициирует серию реакций окисления до полной минерализации компонентов (Goslan et al., 2006). Известно, что радикал  $\text{O}_2^{\bullet-}$  участвует в окислительно-восстановительном цикле таких металлов, как Fe, Cu и Mn (Vione et al., 2014).

Таким образом, фотохимические трансформации приводят к образованию в освещенных поверхностных водах различных активных соединений, которые вступают в реакции с органическими соединениями (Amon, Benner, 1996) и являются сильными окислителями (Линник и др., 2006). В результате фотохимических реакций происходит частичная минерализация РОВ до неорганических соединений (CO, CO<sub>2</sub> и других форм растворенного неорганического углерода) (Moran, Zepp, 1997; Trusiak et al., 2018). Кроме того, все больший

интерес для современных исследователей представляет процесс трансформации различных органических загрязняющих веществ (пестицидов, антибиотиков и т.д.) в результате прямого и косвенного фотолиза (Goslan et al., 2006).

Фотохимические преобразования преимущественно направлены на высокомолекулярное РОВ и приводят к образованию соединений с низким молекулярным размером (например, щавелевая, янтарная, муравьиная, уксусная кислоты, кетокислоты и альдегиды), которые становятся более доступными для микроорганизмов (Moran, Zepp, 1997; Vähätalo et al., 2003; Wünsch et al., 2018). Впервые образование низкомолекулярного органического углерода в результате воздействия солнечного света на поверхностные воды было установлено в работе (Zafiriou et al., 1984) и подтверждено в течение последнего десятилетия при изучении арктических вод (Cory et al., 2007, 2014; Oleinikova et al., 2017). Этот процесс ускоряет циркуляцию и регенерацию питательных веществ в толще воды и тем самым поддерживает рост микробов и фитопланктона, обеспечивая их углеродом, азотом, фосфором и другими биогенными элементами (Zhang et al., 2021). Таким образом, совместное действие процессов фото- и биодеструкции более важно, чем эти процессы по отдельности, поскольку фотоокисление может трансформировать молекулярные структуры РОВ в более биодоступные формы (Ward et al., 2017; Cory, Kling, 2018; Madsen-Østerbye et al., 2018; Sankar et al., 2019; Sulzberger et al., 2019; Bowen et al., 2020).

Фотохимическая минерализация органических соединений, связанных с различными металлами, в значительной степени регулирует биохимические циклы этих элементов путем изменения их биологической доступности (Vähätalo, Wetzel, 2004; Shank et al., 2010; Koehler et al., 2016), а также интенсивность эмиссии CO<sub>2</sub> из поверхностных вод бореальной и субарктической зон в атмосферу (Cory et al., 2013, 2015; Amado et al., 2015; Ward, Cory, 2016). Согласно экспериментальным данным наиболее подверженное фотодеструкции РОВ содержится в верховьях рек и почвенных фильтрах, (Mann et al., 2014, 2015; Larouche et al., 2015; Spencer et al., 2015), а размер молекул обычно находится в обратной зависимости от продолжительности их нахождения в водной среде и реакционной способности РОВ (Vähätalo et al., 2003; Vachon et al., 2017; Wünsch et al., 2018).

Для качественной характеристики РОВ используют методы, основанные на оптических свойствах органических молекул. Поглощение света молекулой зависит от ее электронной структуры, что позволяет оценивать по этому параметру наличие в молекуле специфических связей. В случае поглощения в ближнем УФ-спектре ( $\lambda = 200\text{--}380$  нм) сопряженные системы, например, в ароматических молекулах, как правило, имеют наибольшую поглощающую способность, в то время как другие электронные структуры не поглощают в этой части УФ-

области (Weishaar et al., 2003). Преимущество структурной селективности поглощения УФ-излучения заключается в том, что характерные особенности или связанные системы могут быть распознаны в молекулах различной сложности или, в случае с РОВ, в смесях различной сложности.

Таким образом, органическое вещество природных вод представляет собой огромный резервуар как углерода, так и других важных для функционирования живых организмов элементов. В процессе миграции от истока к устью ОВ претерпевает многочисленные трансформации, основными факторами которых являются микроорганизмы и солнечный свет (процессы био- и фотодеструкции).

### *1.2. Формы нахождения металлов (Fe, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu) в природных водах*

В природных водах металлы могут находиться во взвешенной, коллоидно-дисперсной и истинно растворенной форме (Рисунок 1). Многообразие химических соединений обусловлено сложным компонентным составом как самих природных вод, так взвесей и коллоидных частиц. Несмотря на то, что большая часть элементов в поверхностных водах переносится в составе взвешенного вещества, значение растворенных форм (коллоидов и истинно растворенных) велико, так как они являются важнейшим фактором эколого-геохимического состояния водных экосистем (Гордеев, 2012; Савенко, 2020; Савенко и др., 2020).

Некоторые металлы необходимы для живых организмов и входят в состав витаминов, ферментов, гормонов, выполняющих функции биокатализаторов и биорегуляторов важнейших физиологических процессов. В то же время, их повышенные концентрации могут оказывать негативный эффект на живые организмы (особенно, Cd, Hg, Pb, Cr), интенсивность которого в водной экосистеме в свою очередь часто зависит в большей степени от формы нахождения, чем от концентрации (Линник и др., 2006). Так, медь в ионной форме гораздо более токсична для водных организмов, чем она же в закомплексованной форме, причем чем более стабилен комплекс, тем меньше токсический эффект (Florence, 1977). То же самое справедливо в отношении свинца (Davies et al., 1976) и цинка (Pagenkopf et al., 1974). Общее увеличение поступления в природные экосистемы тяжелых металлов, особенно Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb и Zn, в результате деятельности человека делает их одними из приоритетных загрязняющих веществ (Namięśnik, Rabajczyk, 2010a).

Токсичность металлов для водной биоты во многом определяется формами их нахождения, так как от них зависит биодоступность элементов, т.е. способность проникать в живые организмы и вовлекаться в метаболические процессы, вызывая их нарушения (Жулидов,

1988; Моисеенко, 2019; Моисеенко и др., 2021). На биодоступность металлов для живых организмов значительное влияние оказывают условия водной среды (Моисеенко, 2019). Металлы проникают в организм водных животных несколькими путями, которые определяются концентрацией металлов в воде и формами их нахождения. При оценке влияния физико-химических свойств различных ионов металлов на их токсичность считается, что токсичность увеличивается с уменьшением радиуса элемента, с уменьшением размера иона/соединения элемента и зависит от растворимости соединений элемента (Голиков и др., 1986; Бингам и др., 2000; Дабахов и др., 2005; Фрумин, 2013).

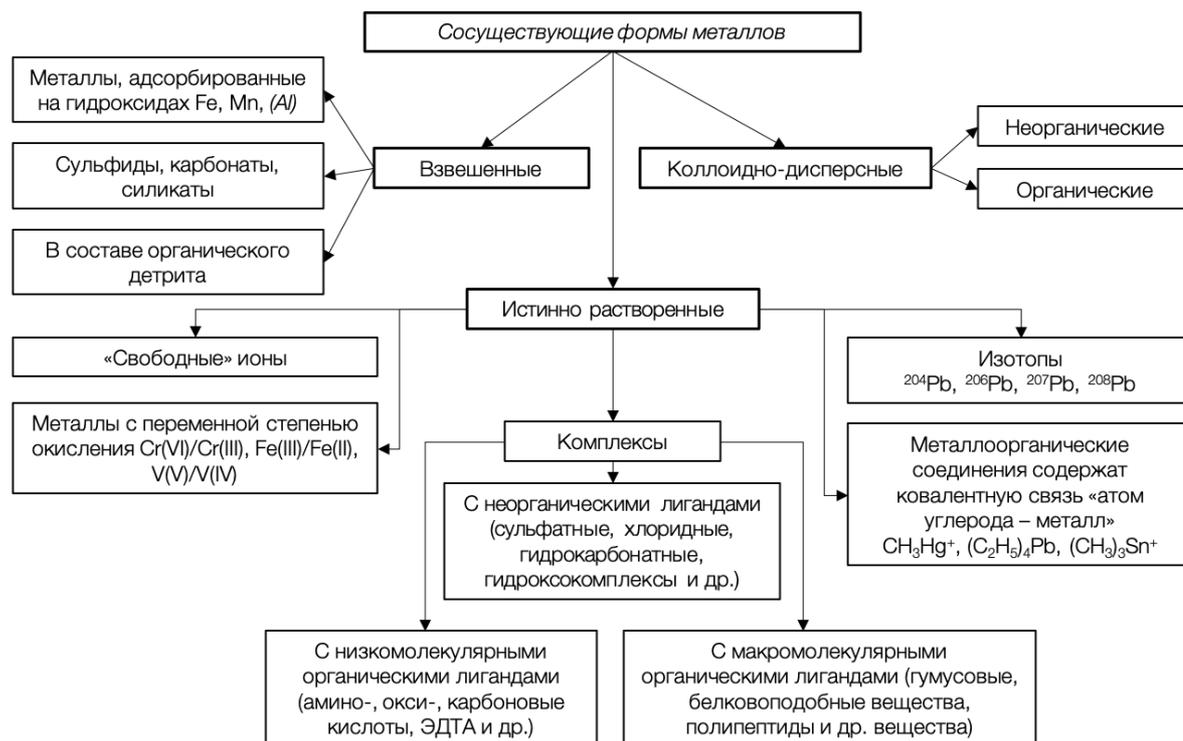


Рисунок 1. Формы миграции металлов в природных водах (Линник и др., 2006)

Форма нахождения металлов зависит от множества факторов, среди которых химические свойства металла, способность его соединений адсорбироваться на твердых частицах, образование гидратированных ионов, ионных пар, гидролизированных форм, органических и неорганических комплексных соединений. Кроме того, значительное влияние оказывают физико-химические условия водной среды, освещенность, содержание органического вещества. Гидролиз металлов приводит к образованию малорастворимых соединений и потенциально – осаждению в донные отложения, а комплексообразование – к связыванию ионов металлов в растворимые соединения, за счет чего они остаются в водной толще речного потока (Якушевская, 1973). Все это обуславливает широкое многообразие форм нахождения металлов в природных водах, определение которых является сложной аналитической задачей. Не только выбор метода

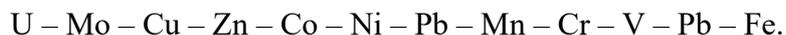
анализа, но и методика отбора, хранения и транспортировки проб оказывает влияние на итоговый результат. Кроме того, содержание металлов в поверхностных водах часто бывает довольно низким, что также усложняет определение их концентраций. В настоящее время задача определения отдельных форм нахождения металлов решается сочетанием различных методов разделения и измерения их концентраций в полученных фракциях (Szpunar, Łobiński, 1999). К основным методам разделения форм металлов в природных водах относятся мембранная и ультрафильтрация, газовая, ионообменная, эксклюзионная и гель-хроматография, метод последовательных селективных экстракций, реже используются диализ и электродиализ, капиллярный электрофорез.

Как и для РОВ, мембранная и ультрафильтрация используются для отделения истинно растворенных форм металлов от взвешенных и коллоидных частиц в природных водах, хотя надо признать, что разделение считается довольно условным, так как четко разграничить их практически невозможно (особенно это касается растворенных и коллоидных форм). Использование мембранных фильтров с диаметром пор 0.22 мкм или 0.45 мкм обеспечивает отделение растворенных форм металлов от коллоидных и взвешенных (Линник и др., 2006; Drozdova et al., 2020). Хотя коллоиды также могут в дальнейшем агрегировать и осаждаться в донные отложения (Namieśnik, Rabajczyk, 2010a), что является важным фактором возможности самоочищения природных вод. Методом мембранной ультрафильтрации разделяют комплексные соединения металлов с различной молекулярной массой (Брок, 1987). Мембраны на основе целлюлозы, поливинилиденфторида, полиакрилонитрила и полисульфона способны задерживать молекулы определенного веса (0.5–100 кДа), однако молекулы имеют разные формы и, например, вытянутые молекулы, молекулярная масса которых превышает указанную размерность фильтра, могут проходить через поры фильтра. Поэтому полученная таким методом оценка молекулярной массы комплексов металлов с ОБ, форма макромолекул которых может отличаться от сферической (Hong, Elimelech, 1997), является довольно условной.

Одним из лучших методов определения общего содержания металлов в природных водах (после их разделения на фракции) является атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) благодаря ее высокой избирательности. Кроме того, часто для определения общего содержания металлов в пробах после разделения на фракции используется метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) благодаря его высокой чувствительности, селективности и возможности одновременного многоэлементного детектирования (Линник и др., 2006).

Среди процессов, контролирующих состояние металлов в природных водах, важная роль принадлежит адсорбции на взвешенных частицах, которые могут быть минеральными и

органическими (Давыдова, 2014). К минеральным взвесям относят глинистые минералы, оксиды и гидроксиды (например, железа, марганца, алюминия), силикаты, карбонаты и др.; к органическим – труднорастворимые органические соединения (например, гумусовые), остатки микроорганизмов и растительных материалов (детрит) и др. По возрастающей роли взвешенных частиц в миграции элементов в реках построен ряд геохимической подвижности (Линник, Набиванец, 1986):



Подвижность соединений металлов в природных водах может изменяться в результате различных физико-химических процессов (адсорбция, осаждение и фильтрация) и формировании геохимических и биологических барьеров (Путилина и др., 2012; Водяницкий, Плеханова, 2014).

Металлы, обладающие высокой энергией кристаллического поля, высоким отрицательным электрическим потенциалом или малым ионным радиусом, сравнительно хорошо сорбируются из раствора взвешенными и коллоидными частицами и, кроме того, легко связываются в комплексы с различными органическими и неорганическими лигандами (Jackson et al., 1980). Взвешенные частицы в природных водах часто покрыты слоем органического вещества (Линник, Набиванец, 1986), которое в свою очередь может дополнительно сорбировать на себе некоторые металлы (физически и химически) (Davis, Leckie, 1978). Но даже металлы, «захороненные» в донные отложения, не выводятся окончательно из круговорота микроэлементов в экосистемах водоемов. При изменении физико-химических условий может происходить мобилизация металлов из донных осадков и вторичное загрязнение природных вод (Jackson et al., 1978; Даувальтер, 2012; Давыдова и др., 2016; Липатникова, 2018; Hu et al., 2022).

В составе комплексных соединений металлы могут оставаться подвижными в условиях, не свойственным им, например, не выпадают в осадок при изменении pH или Eh (Линник, Набиванец, 1986). Большая роль в комплексообразовании с металлами в природных водах принадлежит органическому веществу. Наиболее важным является комплексообразование с гуминовыми веществами (ГВ), которые составляют до 80% общего РОВ (Mostofa, Sakugawa, 2016), и главным образом с фульвокислотами (ФК), которые преобладают среди РОВ в поверхностных водах. Органические кислоты, содержащиеся в природных водах, могут изменять цикл биологически активных металлов с помощью различных реакций комплексообразования, образуя комплексы или осадки, представленные органо-минеральными соединениями коллоидного или более крупного размера (Koenings, Hooper, 2011; Ide et al., 2017).

Как известно, способность органических веществ к комплексованию с металлами связана с присутствием в них большого количества функциональных групп (Орлов, 1974; 1990; 1993).

Проведенные многочисленные исследования взаимодействия гумусовых кислот (ГК и ФК) с металлами показали, что в связывании ионов металлов участвуют, в основном, карбоксильные и фенолгидроксильные группы, и тип образующихся комплексов зависит от значения pH раствора (Schnitzer, Skinner, 1965; Jackson et al., 1978; Valentini et al., 1983). Несмотря на высокую термодинамическую устойчивость, ГВ и их комплексы трансформируются во время миграции в природных водах в результате фото- и биодеструкции, следовательно, изменяются и связи между металлами и ГВ в природных водах (Frimmel, 1994; Ilina et al., 2014).

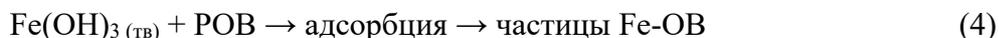
Болота, торфяники и почвы бореальной и приполярной зон характеризуются высоким содержанием РОВ и железа. Многие металлы в поверхностных водах этих зон переносятся в форме органических аллохтонных коллоидов с гуминовыми и фульвокислотами, автохтонных органических полимеров (например, продуктов микробного метаболизма), полисахаридов и коллоидных органо-минеральных соединений, представленных гидроксидами Fe и Al, стабилизированными ОВ (Pokrovsky, Schott, 2002; Vasyukova et al., 2010; Ilina et al., 2016; Гордеев и др., 2021). Расчеты массового баланса показали, что до 80% органического углерода, поступающего в поверхностные пресные воды бореальной зоны Скандинавии, минерализуется или захоранивается в озерных отложениях и, следовательно, изымается из экспорта в прибрежные районы (Algesten et al., 2004).

Далее более подробно будут рассмотрены основные геохимические характеристики и формы миграции в природных водах таких металлов, как Fe, Al, Mn, Co, Cr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Pb и Cu.

*Железо* является четвертым по распространенности (после кислорода, кремния и алюминия) элементом и составляет 5.33 % массы земной коры (Овчинников, 1990). Соединения железа представлены оксидами, гидроксидами, сульфидами, силикатами. В природных водах его содержание варьируется в широких пределах, но обычно не превышает нескольких мг/л (Линник, Набиванец, 1986). Повышенное содержание железа в природных водах может быть следствием как естественных причин (например, выщелачивание пород, богатых Fe), так и антропогенного влияния (сброс промышленных сточных вод, коррозия резервуаров, трубопроводов и т.д.). Железо является важным питательным элементом для водорослей, высших водных растений и многих других гидробионтов, а также принимает участие в биохимических окислительно-восстановительных реакциях в живых организмах (Линник, Набиванец, 1986).

В геохимии железа в природных водах наблюдается множество одновременно протекающих и конкурирующих друг с другом процессов. Основными формами миграции железа в поверхностных пресных водах являются взвешенные и коллоидные формы, так как Fe(III) в условиях поверхностных вод легко гидролизует до слаборастворимого Fe(OH)<sub>3</sub>. В

водах с высоким содержанием ОБ и при рН 4–9 железо в поверхностных водах находится преимущественно в форме комплексов с ОБ и в форме коллоидных (гидр)оксидов железа, стабилизированных ОБ, в том числе ГВ (Helms et al., 2013; Gu et al., 2017) (реакции 3–5):



Последняя реакция показывает способность растворенного железа образовывать «мостики» из ионов металла между молекулами POB или коллоидами, что приводит к их агрегации (Verdugo et al., 2004; Orsetti et al., 2010).

Коллоидные частицы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в условиях природных вод обычно заряжены положительно (Stumm, 1992). Некоторые ионы, отрицательно заряженные частицы глины, органические соединения могут нейтрализовать заряд коллоидных частиц гидроксида (Wetzel, 2001). При небольшом содержании железа такие коллоиды могут оставаться в растворе, не осаждаясь в донные отложения, и их бывает сложно отделить от комплексных соединений железа с ОБ, так как они тоже могут проходить через фильтры с размером пор 0.45 мкм (Gu et al., 2017). В противном случае, незаряженные агрегированные частицы соединяются, образуя быстро оседающий осадок. Коллоиды железа, стабилизированные ОБ, характеризуются большой удельной поверхностью и могут сорбировать на себе некоторые элементы, в том числе металлы, которые также будут выводиться из раствора в донные отложения (Wetzel, 2001; Namieśnik, Rabajczyk, 2010a,b; Drozdova et al., 2020).

В природных водах железо активно вовлекается в окислительно-восстановительный цикл и может существовать в виде Fe(II) и Fe(III). Восстановление железа в природных, насыщенных кислородом водах может происходить тремя путями: (1) восстановление Fe(III) при участии фотохимически или биологически образованного супероксидного/гидропероксильного радикала ( $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^\cdot$ ) (Rose, Waite, 2006; Garg et al., 2007); (2) в результате переноса заряда от лиганда к металлу в фоточувствительных частицах Fe(III) (Faust, Zepp, 1993; Šima, Makáňová, 1997); и (3) прямое восстановление Fe(III) восстановленными органическими соединениями, в том числе образующимися в результате облучения солнечным светом (Garg et al., 2013a). Согласно последним данным, в освещенных солнечным светом водах восстановление Fe(III) происходит преимущественно в результате переноса заряда от лиганда к металлу (Helms et al., 2013; Garg et al., 2015) (уравнение 6):



Окисление Fe(II) до Fe(III) происходит кислородом или пероксидом водорода (реакция Фентона) (Helms et al., 2013) (реакции 7–8):



Образующиеся в результате активные частицы окисляют низко- и высокомолекулярные соединения РОВ до еще более низкомолекулярных соединений в качестве продуктов реакции, вплоть до полной минерализации ОБ (Page et al., 2013; Mostofa, Sakugawa, 2016).

Диаграмма, в общем виде описывающая поведение железа в присутствии органических веществ и кислорода без учета влияния солнечного света, показана в работе (Theis, Singer, 1974) (Рисунок 2). При небольшом количестве органического вещества ионы  $\text{Fe}^{2+}$  быстро окисляются растворенным кислородом до  $\text{Fe}^{3+}$ , осаждаются в форме  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и выводятся из системы (реакции 1 и 2 на Рисунке 2).

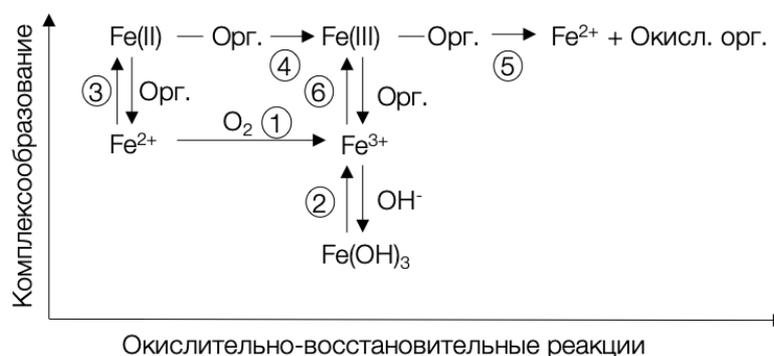


Рисунок 2. Поведение железа в присутствии органических веществ и кислорода в природных водах (Theis, Singer, 1974)

При высоком содержании в воде ОБ, в том числе ГВ, реакция комплексообразования с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  может конкурировать с реакцией окисления. Соотношение закомплексованного и окисленного  $\text{Fe}^{2+}$  зависит от pH, а также количественного и качественного состава РОВ. Окисление закомплексованного  $\text{Fe}^{2+}$  (реакция 4) происходит в течение нескольких дней, с последующим образованием соответствующих комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ . Образующееся в результате железо(III) неустойчиво и может быть восстановлено органическими соединениями (реакция 5). Восстановленное  $\text{Fe}^{2+}$  снова вовлекается в описанный цикл. Кислотность среды определяет соотношение связанного гидроксил-ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (реакция 2), восстановленного  $\text{Fe}^{2+}$  (реакция 5) и закомплексованного органическим веществом Fe(III) (реакция 6).

Способность природного ОВ принимать и отдавать электроны объясняется наличием хиноновых и фенольных функциональных групп, причем водные ГВ обладают большим восстановительным потенциалом, чем почвенные (Aeschbacher et al., 2012). Известно, что фульвокислоты обладают более сильными восстановительными свойствами, чем гуминовые кислоты (Линник, Набиванец, 1986). Способность связанного в комплексы железа(III) к восстановлению определяется прежде всего прочностью его связи в комплексных соединениях (Senesi et al., 1977).

В работе (Garg et al., 2015) было рассчитано и показано на схеме распределение различных путей восстановления Fe(III) в зависимости от времени суток при pH = 4 (Рисунок 3). Так, в темное время суток преобладает процесс прямого восстановления Fe(III) органическими соединениями. В дневное время восстановление Fe(III) происходит преимущественно в результате процесса переноса заряда с лиганда на металл. При большем pH процесс осложняется образованием нерастворимых соединений Fe(III) и более быстрым окислением Fe(II).

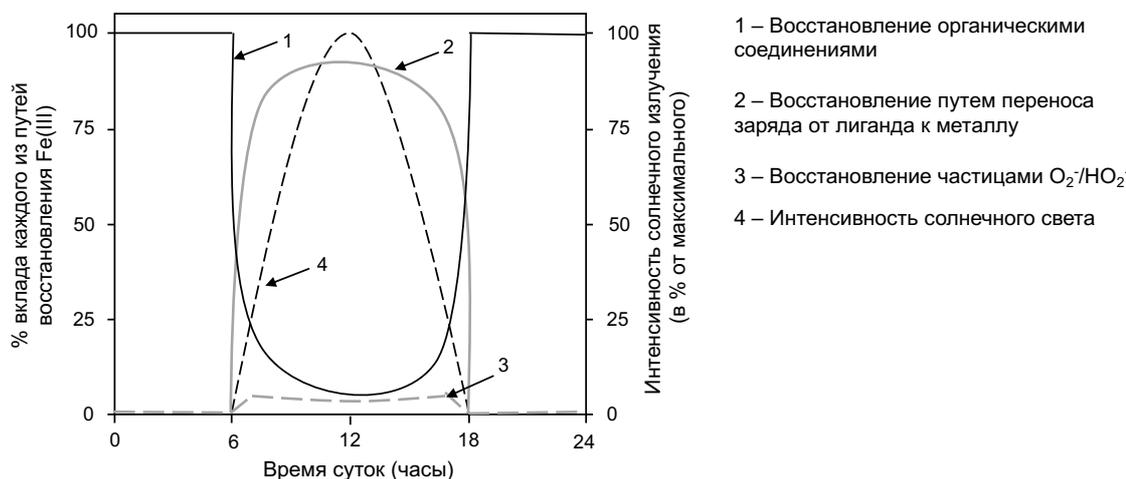


Рисунок 3. Вклад различных путей в восстановление Fe(III) в зависимости от времени суток при pH=4 (Garg et al., 2015)

Таким образом, трансформация форм нахождения железа в природных водах является сложным геохимическим процессом, значительное влияние на который оказывают органическое вещество и солнечный свет.

*Алюминий* является третьим по распространенности элементом и самым распространенным металлом в земной коре, составляя 8.07 % (по массе) (Овчинников, 1990). В природе встречается в виде различных соединений, наиболее распространенные из которых – алюмосиликаты (ортоклаз K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], альбит Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], анортит Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], силлиманит Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и каолинит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Продуктами выветривания алюмосиликатов являются

глины и мергели. В поверхностных водах содержание алюминия составляет 60–300 мкг/л, в речных водах в среднем 64 мкг/л (Kabata-Pendias, 2010). Повышенные концентрации алюминия в поверхностных водах оказывают токсический эффект на водные организмы и человека (Linnik, Zhezherya, 2013). Подкисление водных экосистем в результате кислотного дренажа или кислотных дождей делает соединения алюминия более растворимыми, и, как следствие, повышает его токсичность для водной биоты (Rosseland et al., 1990). Наиболее токсичными формами алюминия являются его мономерные неорганические соединения, такие как  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ , в то время как фторидные или органические комплексы значительно снижают токсический эффект (Bi et al., 2001). В простом случае в кислой среде алюминий находится в форме иона  $Al^{3+}$ , при pH 5–9 – в нерастворимой форме  $Al(OH)_3$ , в щелочной среде – в форме  $Al(OH)_4^-$  (Namiésnik, Rabajczyk, 2010b). Максимальные адсорбционные свойства алюминий проявляет при pH ~4.0. В водном растворе Al обладает амфотерными свойствами и может образовывать катионные, анионные, органические и неорганические комплексы, с тенденцией к полимеризации. В целом, в водных экосистемах алюминий всегда находится в форме гидратированного иона. При pH 5–8 образуется слабо растворимый гидроксид  $Al(OH)_3(H_2O)_3$ , который может выпадать в осадок (Namiésnik, Rabajczyk, 2010b). Гранулометрический состав и содержание гуминовых веществ могут оказывать даже большее влияние, чем pH, на содержание связанного с ОВ, аморфного и свободного Al (Arbestain et al., 2003). Комплексообразование с органическими лигандами снижает токсичность Al (Kinraide, 1991). Также известно, что на оксидах алюминия  $Al_2O_3$  прочно сорбируются относительно высокомолекулярные органические соединения, которые в свою очередь образуют наиболее прочные комплексы с ионами переходных металлов (Линник, Набиванец, 1986).

*Марганец* занимает третье место по распространенности в земной коре среди тяжелых металлов после железа и титана. Его кларк в земной коре составляет  $9 \cdot 10^{-2}$  % (по массе) (Овчинников, 1990). В природных водах содержание марганца изменяется от единиц до десятков и иногда сотен мкг/л (Линник, Набиванец, 1986). Основные источники поступления марганца: железомарганцевые руды и некоторые другие минералы, сточные воды производств. Марганец является необходимым питательным элементом для животных и растений; в то же время, продолжительное поступление повышенных концентраций марганца в организм человека оказывает токсический эффект на нервную систему и вызывает некоторые другие заболевания (Gerber et al., 2002). Марганец существует в восьми степенях окисления – от 0 до +7, но в природных водах находится в основном в степени окисления +2 (растворенная форма) и +4 (в основном во взвеси) (Pearson, Greenway, 2005). Значительные количества  $Mn^{2+}$ , как и  $Fe^{2+}$ , могут существовать только в грунтовых водах с низкими содержаниями кислорода и в зоне

гиполимниона эвтрофных озер (Verdouw, Dekkers, 1980). Окисление Mn(II) до Mn(IV) происходит в несколько раз медленнее, чем окисление Fe(II) (Wetzel, 2001). Увеличение pH среды ускоряет реакцию окисления и выпадения Mn в осадок. В поверхностных водах сначала происходит окисление и осаждение железа(II), а потом марганца(II), при этом восстановление окисленного марганца происходит быстрее, чем восстановление железа (Линник, Набиванец, 1986). Окисление и восстановление марганца происходит под воздействием как физико-химических факторов, так и в результате бактериальной деятельности (Wetzel, 2001). Известно, что на поверхности оксида марганца  $MnO_2$  могут сорбироваться некоторые катионы (в порядке уменьшения избирательности поглощения):  $Cu > Co > Mn > Zn > Ni$  (Murray, 1973). Большая часть марганца переносится во взвешенной форме, однако часть его переносится и в форме комплексов с ОВ, причем концентрация Mn увеличивается с уменьшением молекулярной массы ОВ (Zajicek, Pojasek, 1976; Valentini et al., 1983). Наличие марганца в коллоидной фракции может быть обусловлено двумя причинами: комплексообразованием с высокомолекулярными ОВ и адсорбцией высокомолекулярных ОВ на поверхности гидроксидов марганца (Valentini et al., 1983). В целом, способность Mn(II) к окислению, а также широко развитые процессы адсорбции способствуют его накоплению в донных отложениях.

*Кобальт* составляет  $2.3 \cdot 10^{-3}$  % земной коры (по массе) (Овчинников, 1990). Его содержание в незагрязненных природных водах составляет 0.04–8.0 мкг/л и большая его часть переносится во взвешенной форме (Линник, Набиванец, 1986). В природные воды кобальт, как и многие другие металлы, попадает в результате выщелачивания медноколчеданных руд, экзогенных минералов и пород, а также со сточными водами металлургических, нефтеперерабатывающих и химических производств. Кобальт является биологически активным элементом (стимулирует фотосинтез, дыхание, водный обмен; повышает активность ферментов и т.д.), однако его повышенные концентрации оказывают токсический эффект на живые организмы. Для кобальта характерна степень окисления +2, реже +3. Соединения Co(III) в водных системах менее устойчивы, чем, например, соединения Fe(III) и обладают сильными окислительными свойствами (Линник, Набиванец, 1986). Для кобальта характерно небольшое количество свободных ионов  $Co^{2+}$  в природных водах, большая его часть связывается в комплексы с (гидро)карбонатными и (в меньшей степени) органическими лигандами. Среди комплексов с ОВ, преобладают средние по прочности низкомолекулярные соединения.

*Хром* в природе встречается в основном в форме оксидов, основное соединение – хромит  $FeO \cdot Cr_2O_3$ . Содержание хрома в земной коре составляет  $9.3 \cdot 10^{-3}$  % (по массе) (Овчинников, 1990). В незагрязненных пресных водах содержание хрома не превышает нескольких мкг/л, но так как этот элемент также широко используется в промышленности, нередко наблюдается

загрязнение водных экосистем этим металлом. Хром может находиться в нескольких степенях окисления – от 0 до +6, наиболее стабильны в водных системах соединения  $\text{Cr}^{3+}$  (Moore, Ramamoorthy, 1984). Наиболее опасными для живых организмов являются соединения  $\text{Cr(VI)}$ , которые существуют в форме кислородосодержащих анионных форм, в то время как соединения  $\text{Cr(III)}$  токсичны в несколько раз больших концентрациях по сравнению с  $\text{Cr(VI)}$  (Gonnelli, Renella, 2013). Образование хромита является лимитирующим фактором растворимости хрома.  $\text{Cr(III)}$  образует многочисленные устойчивые комплексы, в том числе и с ГВ, и, в отличие от  $\text{Cr(VI)}$ , в растворенной форме хорошо сорбируется на различных частицах, в том числе гидроксидах железа (Schroeder, Lee, 1975). В восстановительной среде, в водах с высоким содержанием ОБ и при  $\text{pH}=5.0\text{--}7.0$ , преобладают соединения  $\text{Cr(III)}$ , преимущественно гидратированные ионы  $[\text{Cr(OH)}_2]^+$  и  $[\text{Cr(OH)}]^{2+}$  (Линник, Набиванец, 1986; Namieśnik, Rabajczyk, 2010a). В работе (Pettine, Millero, 1990) показано, что образующийся в природных водах при облучении солнечным светом  $\text{H}_2\text{O}_2$  способен окислять  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(VI)}$ . Кроме того, окислять  $\text{Cr(III)}$  способны также кислород и диоксид марганца  $\text{MnO}_2$ . В природных водах  $\text{Cr(VI)}$  находится в форме  $\text{CrO}_4^{2-}$  (при  $\text{pH} > 7$  и в форме  $\text{HCrO}_4^-$  при  $\text{pH} < 6$ ) и является сильным окислителем, существуя только в окислительной обстановке с низким содержанием ОБ (Namieśnik, Rabajczyk, 2010a). Восстановителем для  $\text{Cr(VI)}$  может быть железо  $\text{Fe(II)}$ , максимум восстановления достигается при  $\text{pH} = 7.1$  (Schroeder, Lee, 1975).

*Молибден* составляет  $1.2 \cdot 10^{-4}$  % земной коры (по массе) (Овчинников, 1990). Основной минерал – молибденит  $\text{MoS}_2$ . В поверхностных незагрязненных водах содержание молибдена изменяется от 0.03 до 10 мкг/л (Линник, Набиванец, 1986). Основные источники поступления – выщелачивание медноколчеданных руд, а также сточные воды промышленных предприятий. Молибден является необходимым элементом живых организмов, но его избыток оказывает негативный эффект. Молибден может находиться в нескольких степенях окисления от (-2) 0 до +6 и образовывать большое количество комплексов с катионами, анионами, органическими лигандами. В насыщенных кислородом природных водах молибден находится преимущественно в степени окисления  $\text{Mo(VI)}$ , хотя восстановленные формы могут существовать в условиях очень низких значений  $\text{pH}$  и  $\text{Eh}$ , в том числе в связи с наличием ОБ (Smedley, Kinniburgh, 2017). Таким образом, в природных водах в окислительных условиях большая часть растворенного молибдена находится в форме иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  и образует комплексы преимущественно с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . При  $\text{pH} < 5$  также могут присутствовать протонированные формы  $\text{HMoO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , но в малом количестве. Известно, что при низких значениях  $\text{pH}$  или в сильно восстановительных условиях  $\text{Mo}$  хорошо сорбируется на поверхности минералов или ОБ (Smedley, Kinniburgh, 2017). Адсорбция молибдат-иона на (гидро)оксидах  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  увеличивается при снижении  $\text{pH}$  (до

тех пор, пока не начнут растворяться сами гидроксиды) (Goldberg et al., 1996; Gustafsson, 2003). Роль ОБ в геохимии Мо еще недостаточно изучена, хотя есть основания предполагать его важную (или даже доминирующую) роль (Siebert et al., 2015). Связь молибдена с ОБ, скорее всего, является не слишком прочной и не избирательной и требует дальнейшего изучения (Smedley, Kinniburgh, 2017).

*Ванадий* составляет  $1.2 \cdot 10^{-3}$  % земной коры (по массе) (Овчинников, 1990); его содержание в поверхностных водах изменяется от 0.01 до 20 мкг/л, иногда больше в районах распространения вулканических пород (Gustafsson, 2019). Ванадий в незначительных количествах присутствует во всех живых организмах, но его повышенная концентрация, особенно соединений V(V), оказывает токсический эффект. Широкое использование ванадия в сплавах высококачественной стали и в ванадиевых окислительно-восстановительных батареях, а также переработка тяжелых нефтепродуктов с высоким содержанием ванадия увеличивают поступление этого элемента в природные экосистемы (Watt et al., 2018). Ванадий в окружающей среде встречается в трех степенях окисления – +3, +4 (например, ванадил(IV)  $VO_2^{2+}$ ) и +5 (чаще всего в виде ванадата(V)  $H_nVO_4^{(3-n)-}$ ), которые определяются окислительно-восстановительным потенциалом среды (Gustafsson, 2019). Так, при высоких значениях рН или высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала при низком рН в водной среде преобладают ионы ванадила(V)  $VO_2^{+}$  (при рН <3.6) или ванадата(V)  $H_nVO_4^{(3-n)-}$  (при большем значении рН); при низком рН и в слабо восстановительных условиях (особенно при высоком содержании ОБ) преобладают оксокатионы ванадила(IV)  $VO_2^{2+}$ ; наименее изученный ванадий(III) стабилен в восстановительных условиях, например, в сульфидсодержащих осадках или болотах (Allison et al., 1991; Wanty, Goldhaber, 1992). Восстановление ванадата(V) до ванадила(IV) при рН <6 достигается, в том числе, действием ГВ или щавелевой кислоты (Lu et al., 1998; Bruyère et al., 2001). Для ванадия в целом нехарактерно образование нерастворимых соединений в условиях природных вод. Миграцию V(IV) определяет его способность образовывать сильные комплексы с неорганическими и органическими (в том числе и с ГВ) лигандами; ванадат(V) в виде бидентатного комплекса связывается с (гидр)оксидами железа, алюминия и титана; V(III) может замещать другие трехвалентные ионы в оксидах Fe и Al и глинистых минералах (Schwertmann, Pfab, 1994; Gustafsson, 2019).

*Никель* относится к группе малораспространенных элементов; его содержание в земной коре составляет  $7 \cdot 10^{-3}$  % (по массе) (Овчинников, 1990). В поверхностных пресных незагрязненных водах его содержание составляет первые мкг/л (обычно не более 10 мкг/л), но антропогенное загрязнение может увеличить концентрацию Ni до 50 мкг/л (в частных случаях – до 3000 мкг/л) (Moore, Ramamoorthy, 1984; Линник, Набиванец, 1986). Самым распространенным

применением Ni на сегодняшний день является производство нержавеющей стали – сплава, состоящего из 8% Ni, 18% Cr и 74% Fe. Кроме того, никель широко используется в промышленном производстве в качестве катализатора. Никель является необходимым элементом функционирования живых организмов, но в повышенных концентрациях обладает канцерогенными свойствами, вызывает аллергические реакции и легочные заболевания (Muysen et al., 2004). Никель может находиться в степенях окисления +1, +2, +3 и +4, но в природных условиях наиболее стабилен в степени окисления +2 (El-Naggar et al., 2021). Свободные ионы  $Ni^{2+}$  примерно в два раза более токсичны, чем в форме комплексных соединений. В поверхностных водах никель переносится преимущественно во взвешенной форме. Главными адсорбентами никеля(II) выступают глинистые частицы и (гидр)оксиды железа, алюминия и марганца, вместе с которыми Ni может осаждаться в донные отложения (Линник, Набиванец, 1986). Изменение микробной активности, значений pH и ионной силы раствора могут привести к десорбции никеля из осадка. Кроме того, в природных поверхностных водах Ni(II) образует устойчивые комплексы с неорганическими и органическими лигандами. К неорганическим относятся галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты и карбонилы, к органическим – с азотными, кислородными и, особенно, серными донорными атомами (Moore, Ramamoorthy, 1984). С гуминовыми и фульвокислотами никель образует в основном низкомолекулярные комплексы средней устойчивости. Ионы  $Ni^{2+}$  подвержены гидролизу в меньшей степени, чем другие двухвалентные катионы.

*Цинк* широко распространен в природе, а его содержание в земной коре составляет  $(4-6.8) \cdot 10^{-3} \%$  (Овчинников, 1990; Namieśnik, Rabajczyk, 2010a). В речных незагрязненных водах концентрация цинка составляет от нескольких мкг до десятков и реже сотен мкг (Линник, Набиванец, 1986). Основные источники поступления цинка в поверхностные воды – это процессы разрушения и растворения горных пород и минералов, главным образом сфалерита  $ZnS$ , сульфидных комплексных и железных руд. Цинк необходим для нормального функционирования растений, животных, человека (Moore, Ramamoorthy, 1984). Для цинка характерна постоянная степень окисления +2. Формы нахождения цинка в природных водах зависят от pH водной среды и содержания ОВ. В отсутствие органических комплексообразователей цинк образует (гидро)карбонатные и гидроксокомплексы, часть присутствует в растворе в виде свободных ионов  $Zn^{2+}$ . При наличии органических лигандов степень закомплексованности  $Zn^{2+}$  значительно возрастает и достигает 85–97% валового содержания растворенных форм цинка (Линник, Набиванец, 1986). Среди ряда металлов цинк(II) по устойчивости комплексов с гумусовыми веществами занимает четвертое место после Hg(II), Cu(II) и Ni(II) (Mantoura et al., 1978). Устойчивость комплексов цинка с ГВ возрастает с

увеличением рН водной среды. Образующиеся, преимущественно низкомолекулярные комплексы с ОВ, могут сорбироваться на глинистых частицах или гидроксидах Fe и Mn (Jackson et al., 1978).

*Кадмий* относится к группе рассеянных элементов и по своим свойствам похож на цинк. Его содержание в земной коре составляет  $1.7 \cdot 10^{-5}$  % (по массе) (Овчинников, 1990). В незагрязненных речных водах содержание кадмия составляет 0.01–0.1 мкг/л (Линник, Набиванец, 1986). В любой форме соединения кадмия очень токсичны. Для кадмия характерна степень окисления +2. В растворенной форме доминируют свободные ионы, так как в отличие от остальных тяжелых металлов, кадмий менее активно связывается в комплексы. Прочность его комплексов с ГВ также ниже, чем с другими металлами. Однако с повышением содержания ОВ в растворе закомплексованность кадмия увеличивается, причем он преимущественно связывается с относительно низкомолекулярными органическими соединениями (Линник, Набиванец, 1986). Кадмий хорошо сорбируется на гидроксидах металлов, причем на гидроксиде марганца(IV) лучше, чем на гидроксиде железа(III) (Gadde, Laitinen, 1974). Известно, что при  $\text{pH} > 8$   $\text{Cd}^{2+}$  гидролизует до  $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$  (Namieśnik, Rabajczyk, 2010).

*Свинец* относится к группе малораспространенных элементов, его содержание в земной коре составляет  $1.3 \cdot 10^{-3}$  % (по массе) (Овчинников, 1990). Минералы свинца (галенит  $\text{PbS}$ , анаглезит  $\text{PbSO}_4$ , церуссит  $\text{PbCO}_3$  и др.) характеризуются невысокой растворимостью, поэтому естественное поступление этого элемента в природные воды меньше, чем, например, цинка или кадмия. Однако свинец широко используется в промышленности, поэтому антропогенное загрязнение окружающей среды этим элементом довольно частое явление. Так, в незагрязненных поверхностных водах содержание свинца составляет от десятых долей до нескольких мкг/л, но в кислых рудничных водах может достигать десятков и даже сотен мкг/л (Линник, Набиванец, 1986). Свинец в форме органических и неорганических соединений токсичен для живых организмов. В природных условиях свинец находится в степени окисления +2 и обладает сильными комплексообразующими свойствами, причем как с высокомолекулярными, так и с низкомолекулярными органическими соединениями природных вод. Однако в природных поверхностных водах подавляющая часть  $\text{Pb}(\text{II})$  обычно находится в форме взвесей, так как хорошо сорбируется на гидроксидах железа, алюминия и марганца (Gadde, Laitinen, 1974), глинистых частицах и на коллоидных частицах ОВ (Jackson et al., 1978). Комплексообразование с ОВ может увеличивать адсорбцию свинца в слабокислой среде; с повышением рН происходит образование более устойчивых комплексов свинца, мешающих адсорбции (Линник, Набиванец, 1986).

Медь составляет  $5.3 \cdot 10^{-3}$  % земной коры (по массе) (Овчинников, 1990). Главными источниками меди являются сульфидные руды и медистые песчаники. Медь встречается как в самородном состоянии, так и в составе более 200 минералов (например, халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ , халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ковеллина  $\text{CuS}$ , малахита  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и др.). Содержание меди в поверхностных пресных водах составляет 0.9–20 мкг/л (Kabata-Pendias, 2010), однако в водах кислых дренажей может достигать десятков мкг/л. Повышенные содержания меди в природных водах чаще всего связаны с хозяйственной деятельностью человека. Медь является важнейшим микроэлементом, участвующим в процессе фотосинтеза и усвоении азота растениями. В условиях природных вод наиболее часто встречаются соединения меди(II), очень редко, в сильно восстановительных условиях появляются соединения меди(I). Форма нахождения меди в природных водах в основном контролируется процессами гидролиза и комплексообразования. Медь образует растворимые силикатные, сульфатные, нитратные и фосфатные комплексы; нерастворимые соединения меди представлены сульфидами, гидроксидами и карбонатами (Namieśnik, Rabajczyk, 2010a). Для природных вод наиболее характерны такие продукты гидролиза как  $[\text{CuOH}]^+$  и  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$  (Sanchez, Lee, 1978; Wagemann, Varica, 1979). Устойчивость комплексов меди с ОВ значительно выше, чем у других катионов со степенью окисления +2, и возрастает с увеличением pH (Bresnahan et al., 1978). В водных системах степень закомплексованности меди часто превышает 90% валового ее содержания (Wagemann, Varica, 1979), причем преобладают комплексы со средней молекулярной массой (в пределах 1 000–10 000) (Bloomfield, Sanders, 1977). Значительная часть меди переносится с органическими коллоидами, гидроксидами металлов (Fe, Al, Mn), адсорбируясь на их поверхности (Guy et al., 1975).

Таким образом, ОВ природных вод оказывает значительное влияние на формы нахождения металлов. В процессе миграции в водном потоке соединения металлов с ОВ трансформируются под воздействием фото- и биодеструкции. Однако влияние солнечного облучения и микроорганизмов на поведение металлов, их комплексных и коллоидных соединений, остается слабоизученным, особенно в богатых РОВ и металлами водах бореальной зоны.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Физико-географическая и геологическая характеристики районов исследований

Эксперименты проводились с пробами вод, отобранных из различных водоемов территорий Владимирской, Ярославской, Вологодской областей и Республики Карелия (Рисунок 4). Непосредственно эксперименты по облучению проб природных вод проводились на территории Владимирской области (Петушинский район) и Республики Карелия (на берегу озера Ципринга).

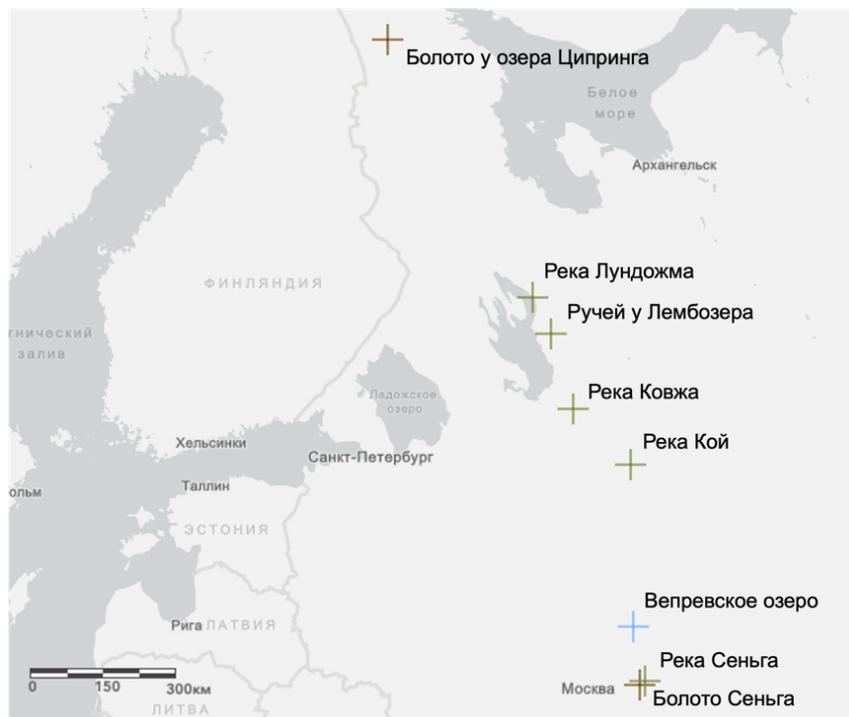


Рисунок 4. Карта пробоотбора (создана на базе сервиса ArcGIS)

Для общей гидрохимической характеристики исследуемых проб вод была построена трехлинейная диаграмма Пайпера (Рисунок 5). Воды озера Вепревского, реки Лундожма, ручья Лемб, реки Кой относятся в гидрокарбонатно-магниевому типу. Воды болота и реки Сеньга, болота Ципринга, реки Ковжа относятся к хлорид-кальциевому типу.

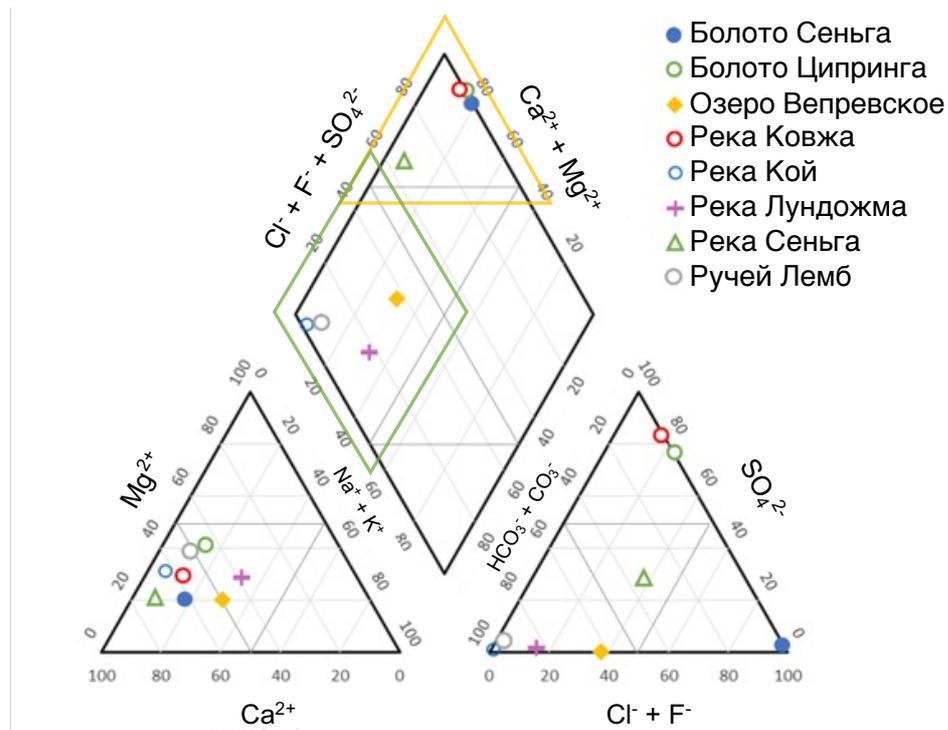


Рисунок 5. Диаграмма Пайпера для исследованных вод

Самая северная точка отбора – болото на берегу озера Ципринга, самая южная – болото Сеньга. Все пробы вод были отобраны из незагрязненных природных водных объектов. Во всех районах пробоотбора среднегодовая температура поверхности Земли составила больше  $0^{\circ}\text{C}$  (от  $2.2^{\circ}\text{C}$  до  $4.2^{\circ}\text{C}$ ), кроме района отбора пробы болота Ципринга ( $-0.19^{\circ}\text{C}$ ) (Таблица 1). Среднее количество осадков во всех районах пробоотбора примерно одинаковое: от 2.00 мм/день в районе реки Сеньга до 2.77 мм/день в районе реки Ковжа.

Геологическое описание районов пробоотбора приводится на основе геологической карты России (М 1:10 000 000). Вепревское озеро находится на территории распространения пород верхнего отдела юрской системы. Они представлены глинами и песками с фосфоритами объединенных келловейских, оксфордских и кимериджских ярусов. Река Кой протекает по пермским отложениям верхнего отдела, представленных доломитами и известняками с прослоями мергелей, глин, гипса. Река Ковжа протекает на среднекаменноугольных отложениях, представленных известняками и доломитами московского яруса. Болото у озера Ципринга находится в северной части Карелии, а ручей у Лембозера и река Лундожма – в ее южной части. Все они находятся на территории восточной части Балтийского щита, сложенного древними кристаллическими породами – гранитами, кварцитами, гнейсами и сланцами. Главные черты рельефа Карелии сложились еще в доледниковый период, однако окончательное формирование поверхности произошло уже под влиянием ледников. Речные долины часто маркируют древние

разломы. В районах отбора проб ручья Лемб и болота Ципринга геологическое строение представлено породами нижнего архея (беломорские гнейсы, мигматиты и гнейсо-граниты нерасчлененные; гнейсо-граниты, гранодиориты, гиперстеновые диориты и мигматиты I группы) и верхнего архея (граниты, гранодиориты и мигматиты II группы). Точка отбора реки Лундожма располагается на более молодых отложениях среднего протерозоя, представленного толщами доломитов, доломитизированных известняков, песчано-глинистых сланцев и кварцито-песчаников, глинистых сланцев, частью кварцево-карбонатных и шунгитовых сланцев.

Таблица 1. Метеоданные по районам отбора проб поверхностных вод (средние значения за 2017 год) по данным NASA Prediction of Worldwide Energy Resources

URL: <https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/>

Описание объекта	Координаты точек отбора		Температура поверхности Земли, °С	Количество осадков, мм/день
	Широта	Долгота		
Владимирская область				
Болото Сеньга	55°49'26.64"С	39°22'05.04"В	4.20	2.00
Река Сеньга	55°53'02.04"С	39°31'13.86"В	4.20	2.00
Ярославская область				
Озеро Вепревское	56°55'33.54"С	39°12'07.74"В	3.21	2.18
Вологодская область				
Река Кой	59°47'58.44"С	39°04'45.42"В	2.20	2.74
Река Ковжа	60°43'25.98"С	37°10'00.60"В	2.29	2.77
Республика Карелия				
Ручей у Лембозера	61°57'00.48"С	36°24'11.82"В	2.60	2.69
Река Лундожма	62°32'19.44"С	35°43'27.66"В	2.53	2.67
Болото на берегу озера Ципринга	66°17'26.53"С	30°53'09.24"В	-0.19	2.49

Геологическое описание четвертичных отложений районов отбора проб приводится по материалам Пояснительной записки к Карте четвертичных образований территории Российской Федерации в масштабе 1:25 000 000 (Застрожных и др., 2010). Территория Кольского полуострова, Карелии и значительная часть Русской равнины отнесены к подзоне позднеплейстоценовых оледенений (Рисунок 6, 3-1а). Изменение мощности четвертичного покрова зависит от характера дочетвертичного рельефа, размещения поясов краевых образований ледниковых покровов и стадий их отступления. Мощность четвертичных образований на значительной площади Балтийского щита составляет не более 3 м, однако в зонах

краевых ледниковых образований и в пределах межлопастных массивов возрастает до 100 м и в глубоких депрессиях и погребенных долинах может достигать 300 м.



Рисунок 6. Схема структурно-формационного районирования четвертичных отложений территории РФ и условные обозначения к ней (Застрожнов и др., 2010)

Неоднократные покровные оледенения обусловили специфику строения четвертичной толщи и рельефа территории подзоны позднеплейстоценовых оледенений, сложенной верхнеплейстоценовыми ледниковыми и водноледниковыми образованиями. Краевые моренные гряды и холмы, подчеркивающие стадии отступления поздневалдайского оледенения (едровско-бологовская она же максимальная стадия осташковского оледенения, вепсовско-кенозерская, крестецко-андомская, лужско-карельская или кейва I, невско-сямозерская или кейва II, ругозеро и калевала II и III), являются характерной чертой рельефа этой территории. Существование практически на всей территории позднеплейстоценового ледникового покрова (осташковского оледенения) обусловило молодость речной сети. Образование аллювиального комплекса надпойменных террас и пойм связано с позднеледниковьем и голоценом. Лишь на юге региона, в долинах рек Сухоны, Юга, Моломы и др., отмечается аллювий высоких надпойменных террас, образовавшихся в первой (ранней) половине верхнего неоплейстоцена.

На Кольском полуострове и в Карелии, всегда служивших областью ледниковой экзарации, четвертичные отложения залегают непосредственно на кристаллических породах. При каждом новом продвижении ледников практически полностью уничтожались отложения предыдущих этапов осадконакопления. Поэтому в области Скандинавского кристаллического

щита сохранились лишь отложения и рельеф последнего позднеплейстоценового оледенения и его стадий, которые и отражены на карте. На большей части этого региона разрез квартера содержит несколько (пять или шесть) комплексов ледниковых и водноледниковых отложений, разделенных межледниковыми образованиями. Наиболее полные разрезы сохранились в переуглубленных речных долинах и долинах ледникового стока, а также в районах развития краевых ледниковых образований.

Краткое описание генетического типа отложений в районах отбора проб составлено на основе Карты четвертичных образований территории РФ (масштаб 1:2 500 000) (Таблица 2). В целом почти на всех участках пробоотбора отложения относятся к ледниковому генетическому типу, кроме пробы реки Ковжа (где генетический тип отложений болотный, хотя на территории наблюдается ярко выраженный холмистый и грядовый ледниковый рельеф) и проб болота и реки Сеньга (озерный и аллювиальный генетический тип отложений).

Таблица 2. Генетические типы отложений на участках пробоотбора

Проба	Генетический тип отложений
Озеро Вепревское	gII <sub>6</sub> ледниковый покровные образования – суглинки и супеси полигенетические
Река Кой	gIII <sub>4</sub> ледниковый
Река Ковжа	pII болотный холмистый и грядовый рельеф ледниковых образований
Ручей у Лембозера	gIII <sub>4</sub> ледниковый
Река Лундожма	
Болото на берегу озера Ципринга	
Болото Сеньга	I,aIII <sub>2</sub> озерный и аллювиальный
Река Сеньга	

Район отбора проб болота и реки Сеньга относится к территории Мещерской низменности Русской равнины. Большая часть площади Мещерской низменности имеет уплощенную, сильно заболоченную поверхность. Средние абсолютные отметки поверхности лежат в пределах 100–140 м. Исследуемый район находится на территории Восточно-Европейской платформы, плитный мегакомплекс чехла которой залегает субгоризонтально или очень полого. Четвертичные отложения района пробоотбора сложены голоценовыми аллювиальными пойменными песками с гравием и галькой, супесями, суглинками, мощностью 2–5 м (Рисунок 7). Территория Мещерской низменности относится к поясу умеренно континентального климата с довольно холодной продолжительной зимой с устойчивым снежным покровом и сравнительно теплым влажным летом при четко выраженных сезонах года.

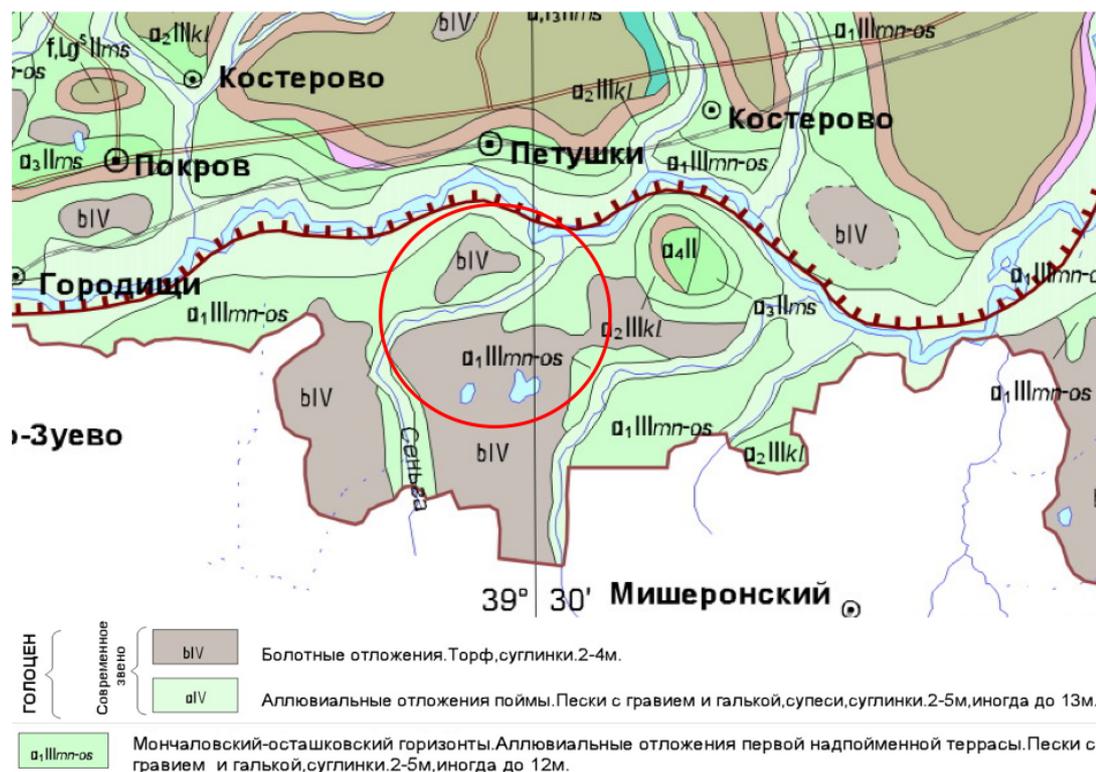


Рисунок 7. Фрагмент геологической карты четвертичных отложений Владимирской области (МПР РФ Центральный региональный геологический центр, 1998 г.) (красным показан район пробоотбора)

Около 35% территории Мещерской низменности заняты болотами, расположенными в пониженных участках рельефа в долинах рек и на низких водоразделах. Почти всюду поверхность болот на 50–60% залесена. Более половины площади болот Мещеры занимают низинные болота, заросшие березовым, осиновым и ольховым лесом.

Река Сеньга является правым притоком реки Клязьма. Эти реки относятся к типичным равнинным рекам Европейской части России. Русло реки Сеньга извилистое с многочисленными старицами и заболоченными понижениями с кочковатым микрорельефом. Площадь водосбора реки Сеньга составляет 163 км<sup>2</sup>, средний расход 0.6 м<sup>3</sup>/с (Drozdova et al., 2020). Источником питания являются атмосферные осадки и грунтовые воды. Весной основное питание идет за счет талых вод, в летне-осенний период – за счет дождей, в зимнее время питание рек снижается. Болото Сеньга (~200 км<sup>2</sup>) находится в истоке одноименной реки, на затененном участке лесного массива. Характерной гидрологической особенностью исследуемого района является ежегодное весеннее половодье, когда все долины рек покрываются слоем воды толщиной 1–2 м в течение 30–70 дней.

## 2.2. Методы исследования

Отбор образцов воды проводили в соответствии с ГОСТ 31861-2012. Всего было опробовано 2 болота, 5 рек и 1 озеро. Сразу после отбора пробы воды были пропущены через фильтры с размером пор 100 или 0.22 мкм (ФиТреМ, ИННИТ или Steritop, Millipore). Фильтрация через фильтры с размером пор 0.22 мкм позволяет удалить из раствора более 99.5% бактерий (Kitidis, 2002; Mazoyer et al., 2022). Стерильная фильтрация через поры 0.22 мкм – единственный приемлемый способ проведения экспериментов по фотодеструкции, так как стерилизация природных вод с высокими содержаниями РОВ методом автоклавирования приводит к коагуляции гумусовых веществ и таким образом не целесообразна (Andersson et al., 2018).

Для учета возможного развития микроорганизмов в экспериментах по биодеструкции проводился подсчет гетеротрофных бактерий в ходе инкубации, следуя стандартной методике, используемой в экспериментах по биодеструкции торфяных вод (Stutter et al., 2013; Shirokova et al., 2017, 2019; Churakova et al., 2018). В экспериментах с микробными сообществами (главы 3.1 и 3.3) контроль численности активных бактерий (колониеобразующих единиц, КОЕ/мл) проводился с помощью выделения на питательный агар в чашки Петри.

Для определения содержаний РОУ и металлов в различных размерных фракциях исследуемых вод применялись фильтры с размером пор 100 мкм (Fisher), 0.22 мкм, 0.025 мкм (ФиТреМ, ИННИТ или Steritop, Millipore) и 1.4 нм (диски для ультрафильтрации из регенерированной целлюлозы Millipore). В соответствии с номенклатурой фирмы Millipore фильтр с маркировкой 1 кДа соответствует 1.4 нм. В водных пробах *in situ* производились потенциометрические (Hanna, HI 9025) и кондуктометрические измерения (Hanna, HI 9033). В лаборатории в исследуемых природных водах определяли: 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 в водных пробах на анализаторе жидких проб (LiquiTOC trace, Elementar). Содержание анионных, катионных и нейтральных комплексов металлов в растворенной (<0.22 мкм) фракции определяли методом ионообменной хроматографии, используя в качестве сорбентов катионит (Dowex 50 WX 8, 200-400, Serva) и анионит (DEAE-целлюлоза, Sigma Aidrich) (Drozdova et al., 2021).

Содержания гуминовых веществ в пробах определяли по реакции их связывания с красителем Толуидиновый синий (Sheng et al., 2007). Калибровка проводилась по стандарту водорастворимой гуминовой кислоты Powhumus с известными характеристиками. Содержания ГВ в пробах определяли по прямолинейному участку калибровочной кривой.

Определение содержаний Fe(II) в исследуемых растворах природных вод проводилось по реакции образования окрашенных комплексов  $\text{Fe}^{2+}$  с феррозином (Viollier et al., 2000). Калибровку проводили с использованием стандартного раствора железа (Merk).

Интенсивность выделения  $\text{CO}_2$  определяли абсорбционным методом (Иванникова, 1992), в качестве поглотителя использовали KOH (0.05 M). Количество поглощенного углекислого газа определяли титрованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с индикатором фенолфталеином (ГОСТ 31957-2012).

Для расчета форм нахождения растворенных металлов и состояния насыщения раствора по отношению к возможным твердым фазам использовали программу Visual MINTEQ версии 3.1 для Windows (Gustafsson, 2013) в сочетании с базой данных по Стокгольмской модели комплексообразования металлов и гуминовых веществ (SHM). Входными параметрами модели были pH, концентрации растворенного неорганического углерода, POУ, основных анионов и катионов, исследуемых металлов.

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

Отношение оптической плотности на длине волны 254 нм к оптической плотности на длине волны 436 нм ( $E_{254}/E_{436}$ ) используется для расчета содержания автохтонного РОВ относительно аллохтонного (почвенного) (Selberg et al., 2011; Ilina et al., 2014; Peacock et al., 2014). Отношение оптической плотности на длине волны 470 нм к оптической плотности на длине волны 655 нм ( $E_{470}/E_{655}$ ) позволяет оценить степень гумификации РОВ исследуемых проб вод (Chen et al., 1977; Adani et al., 2006).

Коэффициент  $\text{SUVA}_{254}$  (специфическое УФ-поглощение) рассчитывается как отношение оптической плотности раствора при длине волны 254 нм к концентрации РОУ.  $\text{SUVA}_{254}$  характеризует гидрофобные и гидрофильные свойства РОВ и коррелирует ( $r^2 > 0.97$ ) с содержанием ароматических групп в исследуемом РОВ (Weishaar et al., 2003). Значение  $>4$  указывает на преобладание гидрофобных свойств и особенно ароматических соединений, в то время как значение  $<3$  свидетельствует о преобладании гидрофильного материала (Drozdova et al., 2017a). Высокое значение  $\text{SUVA}_{254}$  также может коррелировать со способностью ОБ к коагуляции (Archer, Singer, 2006; Bose, Reckhow, 2007; Ilina et al., 2014).

Для оценки распределения молекулярного веса органических веществ (ОВ) поверхностных вод используется коэффициент  $S_R$  (slope ratio – «отношение наклона») (Helms et

al., 2008) Так, чем выше значение коэффициента  $S_R$ , тем больше доля низкомолекулярных органических соединений в исследуемом растворе. Значение коэффициента  $S_R$  не зависит от концентрации РОВ в исследуемых водах, поэтому может использоваться для оценки РОВ как в водах болота, так и океана. Коэффициент  $S_R$  рассчитывается как отношение наклона области с меньшей длиной волны (275–295 нм) к наклону области с большей длиной волны (350–400 нм) (уравнение 9):

$$S_1: \lambda_1 = 295 \text{ нм}, \lambda_2 = 275 \text{ нм}$$

$$S_2: \lambda_1 = 400 \text{ нм}, \lambda_2 = 350 \text{ нм}$$

$$S = \frac{\ln(A_1/A_2)}{\Delta\lambda} \rightarrow S_R = S_1/S_2, \quad (9),$$

где  $A$  – оптическая плотность на данных длинах волн ( $\lambda$ ).

Использование коэффициента  $S_R$  позволяет избежать использования спектральных данных вблизи предела обнаружения используемых инструментов, и фокусируется на значениях поглощения, которые резко изменяются в ходе миграции природных вод от источника к устью, а также в процессе фотохимического изменения окрашенного РОВ.

Для оценки относительного содержания ХРОВ в исследуемом растворе используется коэффициент  $a_{CDOM}$  (Helms et al., 2008; Hansen et al., 2016) (уравнение 10):

$$a_{CDOM} = \frac{A \times l}{2.303} \quad (10),$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора на длине волны 305 нм, а  $l$  – ширина кюветы в метрах.

Изменение биодоступности РОВ для микроорганизмов определяли по возможности нативной чистой культуры расти на обработанных субстратах (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 (Приложение 1).

В качестве тест-культуры был исследован штамм грамотрицательной бактерии, выделенный из исходной воды (болото Сеньга) на питательный агар. Культура выделялась на твердый питательный агар, затем, после получения чистой культуры (метод истощающего штриха), штамм переносился в жидкую питательную среду ГПД (глюкоза – 2 г/л, пептон – 10 г/л, дрожжевой экстракт – 5 г/л), где выращивался в течение 48 часов при 25°C и перемешивании

(120 об/мин.). Перед добавлением к исследуемым субстратам, суспензии клеток отделялись от питательной среды методом центрифугирования: последовательное осаждение клеток (15000 g в течение 5 минут), удаление надосадочной жидкости и ресуспендирование осадка в стерильной водопроводной воде (активное встряхивание на шейкере в течение 5 минут при 2000 об/мин).

В микропланшет приливалось 100 мкл исследуемой воды и 2 мкл очищенной микробной суспензии, инкубацию проводили при 25°C. Все варианты эксперимента проводились в 4 повторностях. В качестве контрольных вариантов выступала стерилизованная автоклавированием водопроводная вода с добавлением суспензии бактерий (контроль наличия/отсутствия роста на мортмассе). Рост накопительных культур аппроксимировался логистическим уравнением вида (уравнение 11):

$$D = \frac{D_{\max}}{1 + \frac{D_{\max} - D_0}{D_0} \cdot e^{-r_{\max} t}} \quad (11),$$

где  $t$  – время в часах,  $D$  – оптическая плотность в данный момент времени,  $D_0$  – оптическая плотность в начальный момент,  $r_{\max}$  – максимальная удельная скорость роста, час<sup>-1</sup>,  $D_{\max}$  – максимальная оптическая плотность в ячейке.

Из уравнения высчитывали  $r_{\max}$  (характеризует максимальную скорость потребления субстрата) и  $D_{\max}$  (характеризует максимальную численность бактерий в варианте), а также определяли время лаг-фазы (время отсутствия роста микроорганизмов, характеризует время адаптации микроорганизмов к условиям среды). Достоверность различия вариантов определялась с доверительным интервалом уровня значимости 95 %.

В данной работе для общей гидрологической характеристики исследуемых водных объектов использовались ЦМР SRTM (разрешение 3 угловых секунды (90 м), между 60° с.ш. и 56° ю.ш., не покрывает высокие широты планеты) и ASTER GDEM v.2 (разрешение 1 угловая секунда (~30 м), между 83° с.ш. и 83° ю.ш.) (Кутинов и др., 2019). Расчеты, обработка и подготовка картографического материала осуществлялись в программе ESRI ArcGIS.

Обработка результатов проводилась с использованием пакета Excel 2013 и программы Statistica 10.0.

### 2.3. Схемы экспериментов

Перед постановкой экспериментов пробы пропускались через фильтры с размером пор 100 мкм или 0.22 мкм (ФиТреМ, ИННИТ или Steritop, Millipore) (Рисунок 8). Затем воды

облучались солнечным светом в летний сезон или УФ-лампами с параллельной постановкой контрольных проб экспериментов без доступа света. Биодеструкция происходила под воздействием нативного микробного комплекса.



Рисунок 8. Схемы проведения экспериментов

Эксперименты проводились в течение 10 или 26 суток, пробы вод отбирались до и после эксперимента, а также во время его проведения. Затем методами мембранной и ультрафильтрации пробы разделялись на фракции  $>0.22$  мкм,  $<0.22$  мкм и  $<1.4$  нм. В полученных образцах вод были измерены содержания РОУ, ГВ, некоторых металлов, основных катионов и неорганических анионов, значения pH, электропроводности, показатели оптической плотности растворов. В двух экспериментах также были измерены величины эмиссии  $\text{CO}_2$  и количество гидрокарбонатов, образующихся вследствие минерализации РОВ. Все эксперименты проводились в 3–4 параллельных опытах.

### *2.3.1. Исследование трансформации органо-минеральных соединений природных вод под воздействием УФ-облучения*

Задачей эксперимента было более подробно изучить трансформацию ОВ и металлов, связанных с ним, а также изменение их биодоступности под воздействием УФ-облучения. Эксперимент проводился с пробой болота Сеньга, которую в лабораторных условиях в течение 26 дней облучали УФ-лампой ДКБУ-9.

Перед постановкой эксперимента исследуемая проба была ещё раз пропущена через фильтр с размером пор 0.22 мкм (Steritop, Millipore), чтобы обеспечить, насколько это возможно, отсутствие микробных клеток. Затем фильтраты переносились в стерильные кварцевые стаканы объемом 400 мл, которые заполнялись на 50%. На поверхность воды помещались маленькие чашечки со щелочью. Стаканы герметично закрывались и ставились под УФ-облучение двух кварцевых ртутных ламп с диапазоном длин волн 205–315 нм (ДКБУ-9, Россия) (Рисунок 9). Облучение каждой лампы равно  $3 \text{ кВт/м}^2$  (Приложение 2).

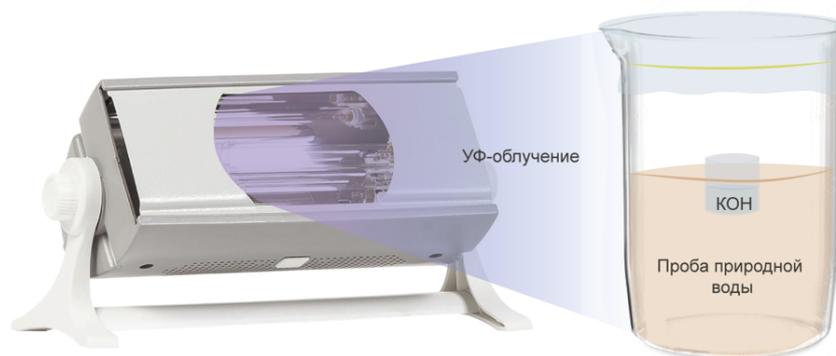


Рисунок 9. Схема эксперимента по изучению трансформации органо-минеральных соединений природных вод под воздействием УФ-облучения

Контрольные эксперименты проводились в кварцевых стаканах, обернутых в алюминиевую фольгу, без доступа света. Температура проб эксперимента поддерживалась на уровне  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  более 624 ч экспозиции. Облучение в течение 26 суток соответствует обычному времени пребывания воды в поверхностных водоемах бореальной болотно-лесной зоны региона аналогичного гидрологического континуума (Pina et al., 2014, 2016). Через определенные интервалы времени от начала облучения (24, 120, 192, 360 и 624 ч) пробы для анализа отбирались таким образом, что использовался весь объем пробы в стакане.

Облученные пробы пропускались через фильтры с размером пор 0.22 мкм и 0.025 мкм (шприц-фильтр Millex-GP, полиэфирсульфон, Millipore) и 1.4 нм (диски для ультрафильтрации, восстановленная целлюлоза, Millipore) по методу, описанному в работе Pina et al. (2016). Фильтраты консервировались для последующих определений содержания РОУ и металлов и хранились в холодильнике не более 1 месяца. Определение содержания Fe(II) проводилось сразу после фильтрации облученных образцов.

В данном эксперименте было также исследовано изменение биодоступности РОВ для микроорганизмов по возможности нативной чистой культуры *Pseudomonas* sp., выделенной из исследуемой пробы болота, расти на облученных пробах воды. Рост диагностировался спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности раствора (проба вод болота с микробными клетками) при 620 нм (микропланшетный фотометр Tecan Sunrise).

### 2.3.2. Исследование трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции

Задачей эксперимента было оценить изменения, произошедшие в пробах различных природных вод бореальной зоны, облучаемых солнечным светом в течение 10-ти дней, а именно

сравнить такие показатели как содержание РОУ, ГВ, некоторых металлов, неорганических анионов в различных фракциях растворов до и после облучения.

Для изучения процесса трансформации органо-минеральных соединений при инсоляции были выбраны 7 водных объектов: болото Сеньга, озеро Вепревское, река Кой, река Ковжа, ручей у Лембозера, река Лундожма, болото у озера Ципринга. Все пробы воды непосредственно при отборе были пропущены через фильтр с размером пор 100 мкм.

Эксперимент проводился в июле на территории Республики Карелия. Перед постановкой эксперимента все исследуемые пробы воды были пропущены через фильтры с размером пор 100 или 0.22 мкм (ФиТреМ, ИННИТ). Каждая проба воды разливалась по 4 чашкам Петри, по 35 мл пробы в каждой. Открытые чашки помещались на стол и плотно заматывались прозрачной пленкой, пропускающей весь спектр солнечного излучения. Стол с пробями располагался так, что большую часть дня он освещался солнечным светом (Рисунок 10). Эксперимент длился 10 суток.



Рисунок 10. Постановка эксперимента по изучению трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции

На протяжении эксперимента в месте его проведения регулярно проводились замеры температуры воздуха и освещенности (Рисунок 11). Параллельно были поставлены контрольные варианты с пробями тех же природных вод в темном месте без доступа света. Температура воздуха во время эксперимента не опускалась ниже 15°C, а максимальная дневная температура составила 29°C. Освещенность менялась в диапазоне от 0 до первых Lux в ночное время в течение 3–4 часов до 81 000 Lux в дневное время. В связи с географическим положением места проведения эксперимента и временем года период интенсивной освещенности длился почти 20 часов ежедневно.

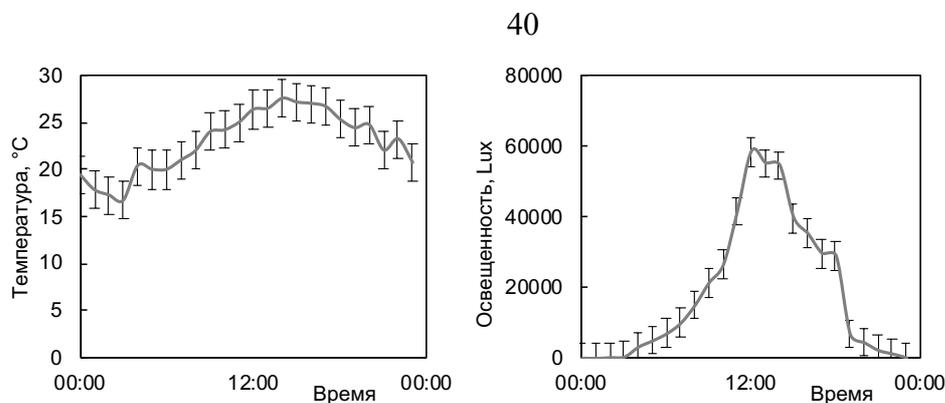


Рисунок 11. График изменения температуры (средние значения) и освещенности в течение суток во время эксперимента по изучению трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции

До и после солнечного облучения в пробах вод проводились потенциометрические и кондуктометрические измерения, а также измерения содержаний ГВ. Кроме того, отбирались пробы для последующего лабораторного анализа на содержание металлов, РОУ и неорганических анионов, определения оптической плотности раствора.

### 2.3.3. Исследование трансформации органо-минеральных соединений при одновременном воздействии инсоляции и биоты

Задачей эксперимента было изучение влияния инсоляции и нативного микробного комплекса на растворенное органическое вещество и связанные с ним металлы в природных водах. Для изучения процессов фото- и биодеструкции были выбраны пробы вод болота и реки Сеньга. В ходе эксперимента отбирались промежуточные пробы, которые позволили отследить динамику протекающих в растворах процессов при фото- и биодеструкции.

Эксперимент проводился в июле на территории Владимирской области и включал в себя следующие варианты (Рисунок 12):

- 1) пробы без доступа света, пропущенные только через фильтры с размером пор 100 мкм, следовательно, в растворе оставались водные микроорганизмы: процесс биодеструкции;
- 2) пробы, облученные солнечным светом и пропущенные через фильтры с размером пор 100 мкм, следовательно, в растворе оставались водные микроорганизмы: процессы био- и фотодеструкции;
- 3) пробы, пропущенные через фильтры с размером пор 0.22 мкм и облученные солнечным светом: фотодеструкция.
- 4) контрольный вариант: пробы были пропущены через фильтры 0.22 мкм и все время эксперимента находились в темном месте без доступа света.

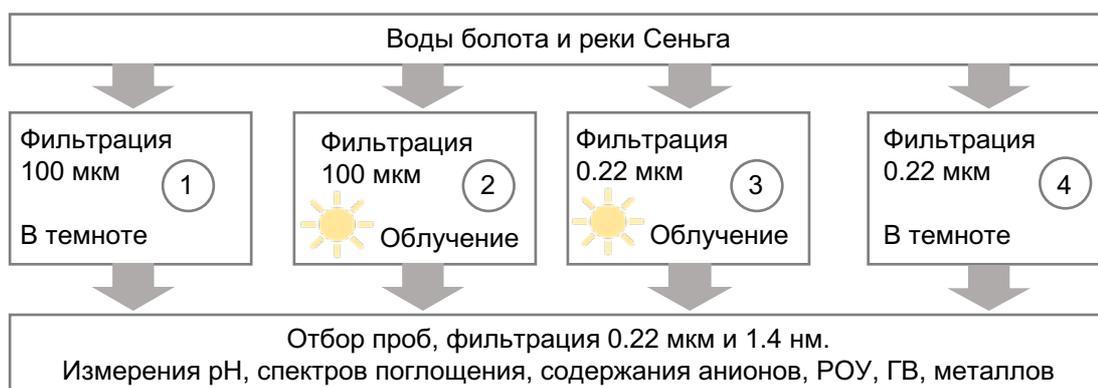


Рисунок 12. Схема проведения эксперимента по облучению солнечным светом вод болота и реки Сеньга

В кварцевые стаканы объемом 400 мл помещали по 200 мл исследуемых вод и герметично закрывали. Внутри стаканов находилась открытая емкость со щелочью для поглощения выделяемого в ходе эксперимента  $\text{CO}_2$ . Эксперимент длился 10 суток (Рисунок 13). Значения освещенности в дневное время составляли от 10 600 до 100 000 Lux; температура воздуха при проведении эксперимента изменялась в среднем от  $15^\circ\text{C}$  в ночное время до  $28^\circ\text{C}$  в дневное время.

Отбор проб эксперимента проводился через 1, 2, 3, 5 и 10 дней. Все пробы для последующего анализа пропускались через фильтры Millipore с размером пор 0.22 мкм и 1.4 нм (с использованием фильтрационных установок Amicon). Фильтраты отбирали в пластиковые флаконы для определения в них концентрации металлов (при отборе подкисляли  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ ) и в стеклянные емкости для определения содержания РОУ и ГВ. Хранились образцы до анализа при  $2-4^\circ\text{C}$ .



Рисунок 13. Слева – постановка эксперимента по изучению влияния инсоляции на биодоступность растворенного органического вещества и связанных с ним металлов в природных водах. Справа – стакан с пробой природной воды и емкостью с щелочью внутри

В пробах исследуемых вод проводились потенциометрические и кондуктометрические измерения, титриметрическим методом определялось содержание гидрокарбонатов в растворе щелочи (для расчета выделенного в результате минерализации органического вещества  $\text{CO}_2$ ), также были измерены содержания ГВ, металлов, РОУ, основных катионов и анионов, оптические плотности растворов. С учетом всех полученных гидрохимических характеристик были выполнены расчеты форм нахождения металлов в исследованных водных объектах с использованием программы Visual MINTEQ 3.1 (Gustafsson, 2013) в сочетании с базой данных по Стокгольмской модели комплексообразования металлов и гуминовых веществ (SHM).

В опытах с микробным сообществом (варианты 1 и 2) подсчет количества активных бактерий (колониеобразующих единиц, КОЕ/мл) контролировали с помощью посева на чашки Петри с питательным агаром: в ходе экспериментов количество живых бактерий практически не менялось во времени и составило  $1133 \pm 244$  и  $9166 \pm 833$  КОЕ/мл для опытов с речной и болотной водой соответственно.

## Глава 3. Результаты и обсуждения

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

Исследуемая проба болота характеризуется высоким содержанием органического вещества и железа. Так, 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

В результате УФ-облучения значение рН исследуемой пробы болота изменилось с 4.2 до 6.9 (Приложение 3). Это увеличение обусловлено минерализацией РОУ при УФ-облучении и трансформацией РОУ в неорганический углерод (Porcal et al., 2015), например, в форму гидрокарбоната. После облучения концентрации РОУ и ГВ снизились во фракции <0.22 мкм (Рисунок 14). В результате 26 дней УФ-облучения концентрация РОУ уменьшилась на 70% по сравнению с исходным значением до облучения. Это сопровождалось выделением 1.7 ммоль/л CO<sub>2</sub>. Содержание ГВ после УФ-облучения снизилось в 6 раз. В контрольных вариантах эксперимента значимых изменений содержания РОУ и ГВ во фракциях <0.22 мкм и <1.4 нм в результате облучения не произошло.

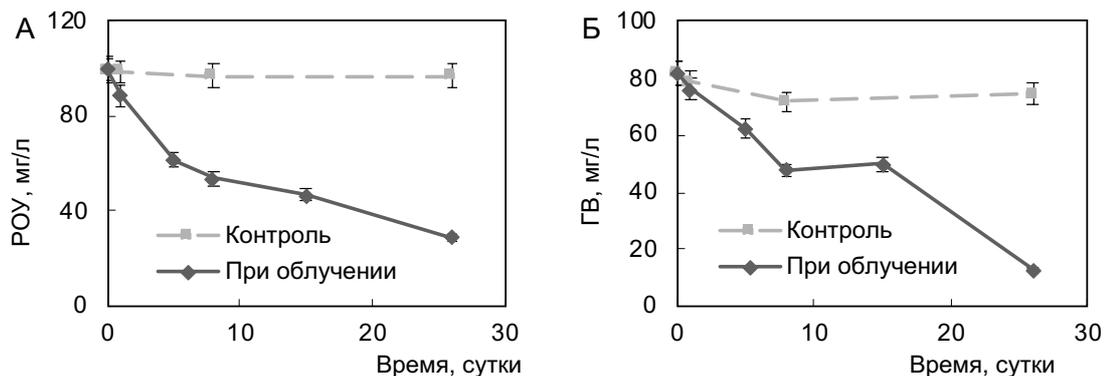


Рисунок 14. Изменение концентраций РОУ (А) и ГВ (Б) в воде болота при УФ-облучении и в контрольных вариантах (фильтраты <0.22 мкм)

В результате УФ-облучения 20% РОУ было преобразовано в углекислый газ и 9% перешло в форму гидрокарбоната. Однако общее снижение содержания органического углерода на 70% во фракции <0.22 мкм в результате УФ-облучения не может быть объяснено

исключительно разрушением РОВ с выделением углекислого газа и образованием в растворе гидрокарбонат-ионов. В дополнение к минерализации  $\text{POU}_{\text{водн.}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{газ}} \uparrow + \text{HCO}_3^-_{\text{водн.}}$ , происходила коагуляция части РОВ с образованием соединений  $>0.22$  мкм, которые удалялись из раствора во время отбора проб и при фильтрации, как показано расчетом баланса форм нахождения углерода (Рисунок 15). В результате эксперимента 40% от всего РОУ перешло в форму более высокомолекулярных ( $>0.22$  мкм) органических соединений и вывелось из раствора при перефильтрации. В растворенной форме  $<0.22$  мкм в растворе осталось 30% от исходного содержания ОУ. В целом, 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, Lapierre, del Giorgio, 2014).

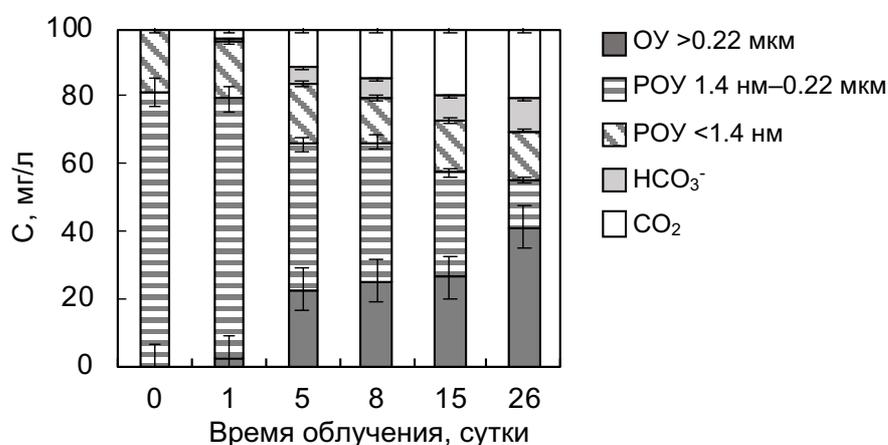


Рисунок 15. Изменение формы нахождения органического углерода в пробе вод болота при УФ-облучении

В результате облучения в пробе болота произошло значительное увеличение доли низкомолекулярных органических соединений ( $<1.4$  нм). Доля органического углерода во фракции  $<1.4$  нм при УФ-облучении увеличилась с 18 до 51% относительно общего содержания РОУ во фракции  $<0.22$  мкм (Рисунок 16). Это связано с образованием низкомолекулярных органических соединений, таких как щавелевая, янтарная, муравьиная, уксусная и кетокислоты, а также альдегидов, образование которых наблюдалось в других экспериментах по фотодеструкции (Backlund, 1992; Allard et al., 1994; Corin et al., 1996; Drozdova et al., 2017a). Так, за 10 дней солнечного облучения болотной воды, отобранной на территории Северной Карелии, в 2 раза увеличились концентрации низкомолекулярных алифатических (уксусной, муравьиной, щавелевой и лимонной) и ароматических (4-гидроксibenзойной, п-кумаровой, феруловой, салициловой, бензойной, коричной) кислот (Дроздова и др., 2018a).

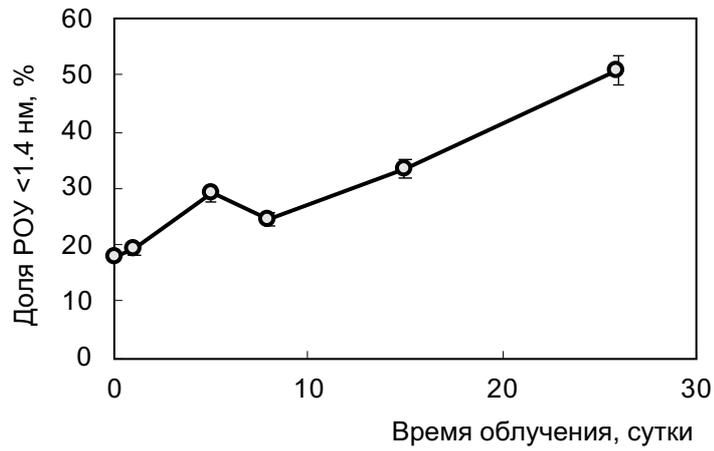


Рисунок 16. Изменение доли РОУ во фракции <math><1.4\text{ нм}</math> в % относительно общей концентрации РОУ в пробе при УФ-облучении

На протяжении эксперимента происходило снижение оптической плотности воды болота на различных длинах волн (особенно в спектральном диапазоне 250–400 нм), что свидетельствует о значительной трансформации РОВ (Рисунок 17). В контрольных пробах не наблюдалось изменений оптической плотности природной воды.

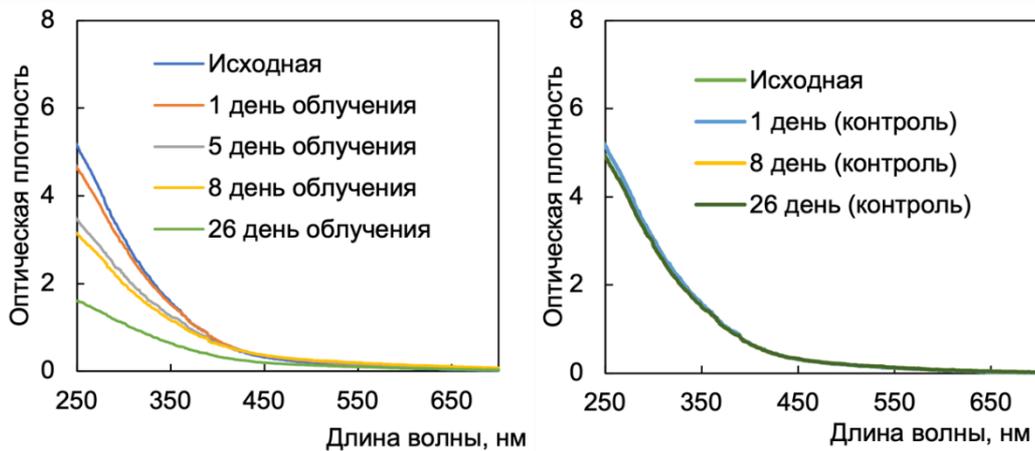


Рисунок 17. Изменение спектров поглощения проб болота при УФ-облучении

В ходе эксперимента по УФ-облучению происходило постепенное снижение значения коэффициента  $a_{CDOM}$ , что свидетельствует о снижении содержания окрашенного РОВ в исследуемой пробе воды болота (Рисунок 18А). В то же время существенного изменения значений коэффициента  $SUVA_{254}$  при УФ-облучении болотной воды не происходило (Рисунок 18Б). Это может быть связано с одновременным удалением ароматических высокомолекулярных соединений и коллоидов РОВ, которые влияют на значение поглощения при 254 нм (Weishaar et al., 2003; Hudson et al., 2007). В то же время, значения коэффициентов  $E_{254}/E_{436}$  и  $E_{470}/E_{655}$  уменьшились в 2 раза в результате фотодеструкции ОБ воды болота. Такое изменение отражает

снижение степени гумификации и ароматичности, что согласуется со снижением концентрации ГВ в 6 раз в исследуемой пробе воды (Рисунок 14Б). Снижение значения коэффициента  $E_{470}/E_{655}$  указывает на уменьшение молекулярного размера РОВ в растворе при облучении, что согласуется с данными, описанными выше.

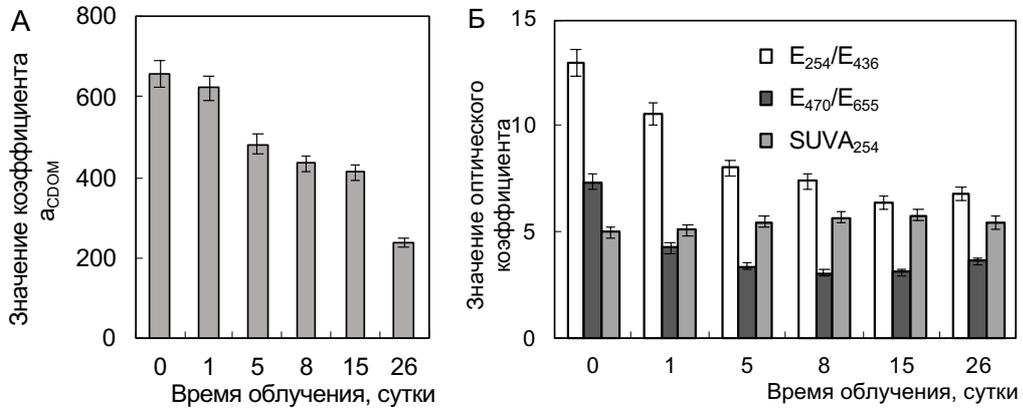


Рисунок 18. Изменение коэффициентов (А)  $a_{CDOM}$  и (Б)  $SUVA_{254}$ ,  $E_{254}/E_{436}$  и  $E_{470}/E_{655}$  в фильтрате <0.22мкм вод болота при УФ-облучении

Снижение значения коэффициента спектрального наклона  $S_{350-400}$  на 24% в результате облучения указывает на процесс формирования коллоидного ОБ (Рисунок 19А). Небольшое изменение значения коэффициента  $S_{275-295}$  может быть обусловлено уравниванием двух процессов: 1) снижением содержания высокомолекулярного РОВ за счет дезагрегации и разрыва связей и 2) образованием новых органических коллоидов. Значение коэффициента спектрального наклона  $S_R$  изменилось не более чем на 3% в результате УФ-облучения воды болота (Рисунок 19Б). Полученные результаты контрастируют с результатами исследований (Chupakova et al., 2018), в которых с увеличением времени инкубации показано повышение значений коэффициентов  $S_R$  и  $S_{275-295}$  исследуемых речных вод, что обусловлено снижением молекулярной массы ХРОВ (от высокомолекулярных соединений – ВМС к низкомолекулярным соединениям – НМС) (Helms et al., 2008). Хотя изменение значения коэффициента  $S_{350-400}$  в эксперименте было схоже с тем, что наблюдалось для вод устья (Chupakova et al., 2018). Эти различия свидетельствуют о том, что не все оптические параметры ХРОВ указывают на трансформацию органического вещества при фотолизе и что эффективность этих показателей сильно зависит от источника и исходных характеристик РОВ.

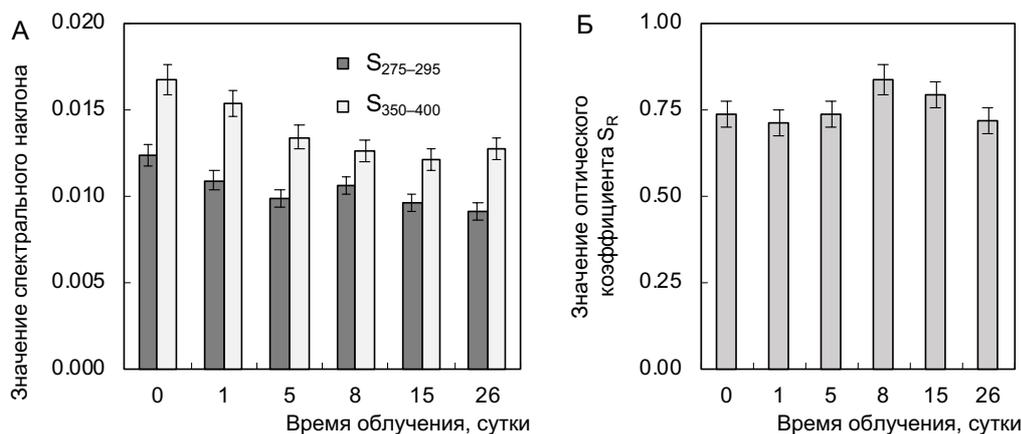


Рисунок 19. Изменение спектральных наклонов  $S_{275-295}$  и  $S_{350-400}$  (А) и коэффициента наклона  $S_R$  (Б) фильтра  $<0.22\ \mu\text{m}</math> при УФ-облучении вод болота$

Следует также иметь в виду, что наблюдаемые изменения спектральных наклонов и  $SUVA_{254}$  могут быть связаны с высокой концентрацией коллоидного железа в исследуемых водах. При облучении и разрушении органических комплексов  $\text{Fe(III)}$ , железо гидролизуется и коагулируется: процесс инициируется образованием мелких полимеров, которые агрегируют в более крупные коллоиды. Однако часть коллоидов  $\text{Fe-POB}$  остается в фильтрате  $<0.22\ \mu\text{m}</math> и может вносить свой вклад в общую оптическую плотность раствора.$

### 3.1.2. Изменение форм нахождения металлов под воздействием УФ-облучения

Содержание железа в фильтрате  $<0.22\ \mu\text{m}</math> вод болота за 26 дней УФ-облучения снизилось на 53% (Рисунок 20). В первый день эксперимента наблюдалось резкое увеличение концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  от 45 до 3000  $\text{мкг/л}$ . Восстановление  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  могло происходить при взаимодействии с органическими лигандами или супероксидным радикалом, а также в результате переноса заряда от лиганда к металлу. При УФ-облучении во время эксперимента, вероятнее всего, доминирующим процессом восстановления железа был перенос заряда от лиганда к металлу (Garg et al., 2015). После 5–10 дней эксперимента концентрация  $\text{Fe(II)}$  со временем уменьшалась, то есть происходило окисление  $\text{Fe(II)}$  до  $\text{Fe(III)}$ . Это связано с уменьшением содержания восстановителя в системе или/и увеличением pH раствора. Такое поведение растворенного железа наблюдалось и в других экспериментах по УФ-облучению природных вод (Garg et al., 2013a,b).$

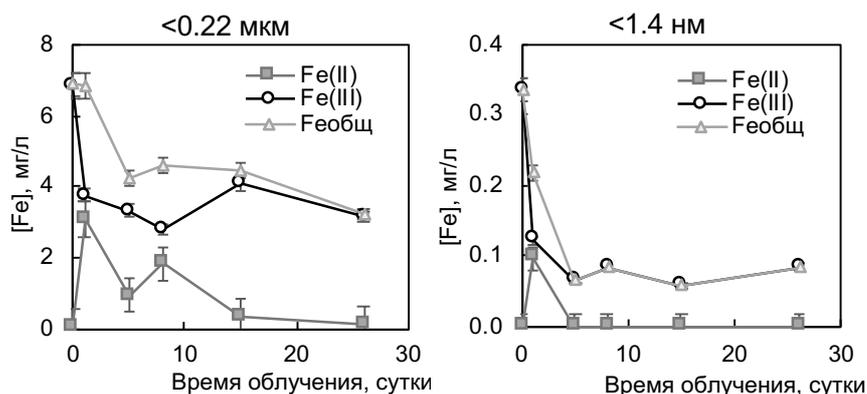


Рисунок 20. Изменение концентрации Fe(II), Fe(III) и Fe<sub>общ</sub> в фильтрах <0.22 мкм (А) и <1.4 нм (Б) вод болота при УФ-облучении

До облучения высокая концентрация ГВ обеспечивала стабильные комплексы Fe(III) с органическими лигандами. Например, в подобных водах бореальной зоны с высоким содержанием ГВ порядка 80% железа находилось в анионной форме (Приложение 4), и, следовательно, только небольшая часть Fe(III) могла быть подвергнута процессу гидролиза (Дроздова и др., 2018б). Итак, в первый день облучения концентрация РОУ снизилась, а концентрация Fe(II) увеличилась, хотя изменений в общем количестве растворенного Fe<sub>общ</sub> не наблюдалось. Процесс переноса заряда с лиганда на металл может описывать как восстановление Fe(III), так и одновременное окисление РОВ после одного дня УФ-облучения. В насыщенных кислородом водах при нейтральном pH Fe(II) быстро окисляется и подвергается гидролизу и последующей полимеризации (Waite, Morel, 1984; Rijkenberg et al., 2005; Zhu et al., 2016). 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 Fe(III) оставалась во фракции <0.22 мкм, была стабилизирована РОВ и, таким образом, не подвергалась агломерации и коагуляции в крупные частицы. Это согласуется с увеличением количества железа во фракции 0.025–0.22 мкм после облучения (Рисунок 21).

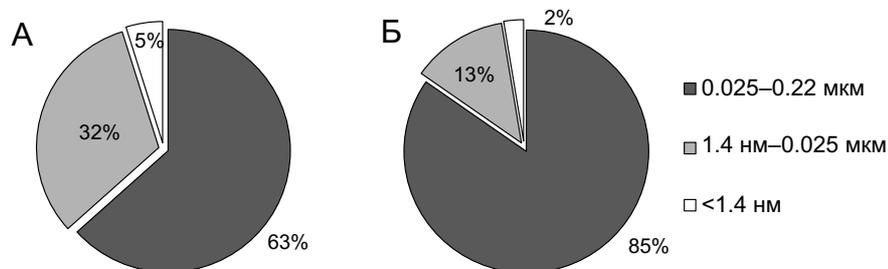


Рисунок 21. Распределение Fe по фракциям в фильтрах <0.22 мкм вод болота до (А) и после (Б) УФ-облучения

Снижение содержания растворенного железа (<0.22 мкм) следовало за снижением содержания растворенных ОУ и ГВ (см. Рисунок 14 и Рисунок 20), о чем также свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции ( $R^2 = 0.96$  и  $0.89$ , соответственно,  $p < 0.05$ ). Корреляция между содержаниями Fe и РОУ была статистически значимой ( $p < 0.05$ ) как в форме крупных соединений (>0.22 мкм), так и в растворенной форме (<0.22 мкм) ( $R^2 = 0.99$  и  $0.93$ , соответственно). Это указывает на возможность образования крупных (>0.22 мкм) органо-железистых соединений.

Молярное отношение  $C/(C+Fe)$  в образовавшихся органо-минеральных соединениях составило 0.97–1.00 (Таблица 3). Такие значения свидетельствуют о том, что ОВ в основном находилось на поверхности частиц органо-железистых агломератов (Han et al., 2018). Известно, что гуминовые кислоты стабилизируют ферригидрит в почвах (Cornell, Schwertmann, 1996; Mu et al., 2016), а гидроксиды Fe(III) тесно связаны с ОВ в ручьях, озерах и прибрежных отложениях (Lalonde et al., 2012; Pina et al., 2016). Значительное снижение (около 75%) низкомолекулярных соединений железа (<1.4 нм) (с 334 до 84 мг/л, Рисунок 20) в результате УФ-облучения также подтверждает образование более крупных соединений гидроксида Fe.

Таблица 3. Изменение молярного отношения  $C/(C+Fe)$  в образовавшихся органо-минеральных соединениях при УФ-облучении

Время облучения, сутки	$C/(C+Fe)$
0	1.00
1	1.00
5	0.99
8	0.99
15	0.99
26	0.97

В процессе фотолиза также снижались концентрации растворенных (<0.22 мкм) форм многих металлов (относительное снижение – Рисунок 22 и абсолютное – Приложение 5). За 26 дней облучения это снижение достигло 48, 34, 25, 73, 43 и 31% для Pb, Cr, Co, V, La и Zn. В контрольных (темновых) пробах эксперимента не наблюдалось значительных (в пределах 10%) изменений концентраций этих металлов.

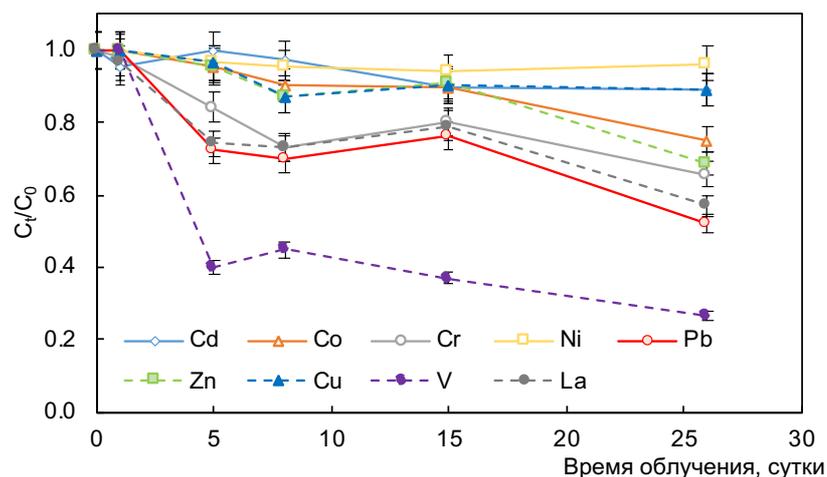


Рисунок 22. Изменение концентрации металлов в фильтрате <0.22 мкм болотных вод при УФ-облучении в долях от исходного содержания ( $C_0$  и  $C_t$  – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени  $t$ , соответственно)

Снижение концентрации Pb, Cr, Co, La и Zn в фильтрате <0.22 мкм, скорее всего, связано с удалением этих элементов из раствора вместе с образующимися органо-минеральными соединениями. В пробах эксперимента эти металлы присутствуют в основном в виде отрицательно заряженных органических комплексов с ГВ (Рисунок 23).

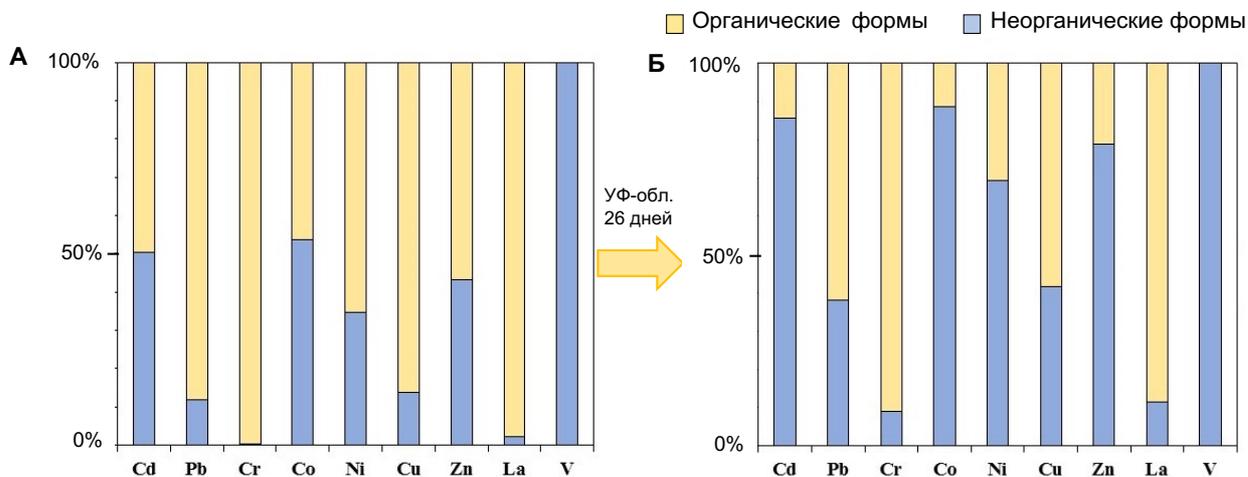
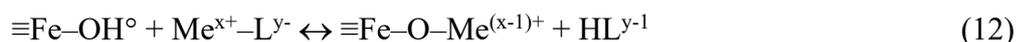


Рисунок 23. Результаты расчета форм нахождения металлов в программе Visual MINTEQ для болотных вод до (А) и после (Б) УФ-облучения

Удаление комплексов металлов с органическими лигандами ( $Me-L^{x-}$ ) из раствора может происходить путем взаимодействия с поверхностными участками гидроксида Fe ( $\equiv Fe-OH^0$ ) через высвобождение органического лиганда или образования тройных поверхностных комплексов (Stumm, 1992) (уравнения 12–13):



Так как при рН от 4.5 до 6.5 поверхность образующихся гидроксидов железа заряжена положительно (Stumm, 1992), наиболее вероятным механизмом удаления металлов в экспериментальных условиях было бы связывание их отрицательно заряженных высокомолекулярных органических комплексов с гидроксидами Fe(III). Косвенным подтверждением этого процесса может служить то, что изменения концентраций Pb, Cr, Co, Zn в фильтрах <0.22 мкм облученных проб коррелировали с изменениями концентрации Fe, РОУ и ГВ в растворе ( $R \geq 0.81$ , Таблица 4). Снижение концентрации V в растворе при облучении, вероятно, связано с образованием прочных поверхностных комплексов ванадата с коллоидами гидроксидов железа (Gustafsson, 2019). Известно, что в поверхностных водах бореальных и субарктических водах северо-западной части Европейской России более 50% V связано с высокомолекулярными (10 кДа–0.22 мкм) органо-железистыми коллоидами (Pokrovsky, Schott, 2002; Vasyukova et al., 2010; Ilina et al., 2016).

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона для содержаний элементов в фильтрах пробы болота <0.22 мкм (черным отмечены коэффициенты корреляции, значимые при  $p < 0.05$  и  $N=6$ )

	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	V	La	Fe	РОУ	ГВ
Cd	-	0.77	0.59	0.44	0.54	0.72	0.47	0.50	0.55	0.54	0.71	0.75
Co	0.77	-	0.91	0.27	0.91	0.99	0.72	0.78	0.90	0.85	0.90	0.98
Cr	0.59	0.91	-	0.49	0.97	0.90	0.89	0.92	0.97	0.94	0.97	0.96
Ni	0.44	0.27	0.49	-	0.42	0.21	0.52	0.58	0.46	0.51	0.60	0.42
Pb	0.54	0.91	0.97	0.42	-	0.89	0.80	0.95	1.00	0.98	0.95	0.95
Zn	0.72	0.99	0.90	0.21	0.89	-	0.68	0.73	0.89	0.81	0.86	0.97
Cu	0.47	0.72	0.89	0.52	0.80	0.68	-	0.83	0.77	0.78	0.84	0.78
V	0.50	0.78	0.92	0.58	0.95	0.73	0.83	-	0.94	0.99	0.95	0.85
La	0.55	0.90	0.97	0.46	1.00	0.89	0.77	0.94	-	0.98	0.95	0.95
Fe	0.54	0.85	0.94	0.51	0.98	0.81	0.78	0.99	0.98	-	0.96	0.91
РОУ	0.71	0.90	0.97	0.60	0.95	0.86	0.84	0.95	0.95	0.96	-	0.96
ГВ	0.75	0.98	0.96	0.42	0.95	0.97	0.78	0.85	0.95	0.91	0.96	-

Снижение содержания металлов в растворенной форме также может быть следствием образования их собственных гидроксидов после фотодеструкции комплексов металл-лиганд (Me-L). Такой механизм был предложен для образования гидроксидов Fe и Al при УФ-облучении кислых озерных вод (Koráček et al., 2006; Porcal et al., 2009, 2010). Однако в исследуемых водах болота этот механизм менее вероятен, так как расчеты vMinteq показывают, что увеличение рН

с 4.2 до 6.9 при данных концентрациях РОУ не приведет к пресыщению раствора по отношению к гидроксидам двухвалентных металлов (Приложение 6). Тем не менее, возможно, что часть металлов соосаждается с образующимся гидроксидом Fe(III), как предполагалось в более ранних работах по фотодеструкции РОВ и комплексов РОВ с металлами в природных водах (Oleinikova et al., 2017; Churakova et al., 2018).

При УФ-облучении не наблюдалось значительных (>10–20%) изменений в концентрации Cu, Ni и Cd в фильтрах размером <0.22 мкм (Рисунок 22). Скорее всего, существование устойчивых комплексов Cu предотвращает адсорбцию меди на гидроксидах Fe(III) или соосаждение с ними. Причиной незначительной адсорбции Ni может быть его крайне низкие скорости дегидратации и высвобождения из комплексов.

Важным результатом данного эксперимента является то, что УФ-облучение значительно увеличило концентрацию Ni, Co и Zn во фракции <1.4 нм болотных вод (на 40, 48 и 43%, соответственно) (Рисунок 24 и Приложение 5). Это, скорее всего, связано с разрушением их высокомолекулярных комплексов с гуминовыми веществами и образованием низкомолекулярных форм этих металлов. Данные расчета vMinteq показали, что после УФ-облучения происходит увеличение доли их неорганических форм (Рисунок 23). Концентрация таких металлов как Pb, Cd, La, V и Cr, напротив, снизилась в фильтрате <1.4 нм. Предположительно, ионы или низкомолекулярные органические соединения этих металлов были адсорбированы на образованных гидроксидах Fe(III). По данным других исследований эти металлы, в отличие от Ni, Co, Cu и Zn, проявляют высокое сродство к железистым коллоидам в условиях богатых ОВ и железом поверхностных вод бореальной и субарктической зон (Ilna et al., 2016; Pokrovsky, Schott, 2002; Vasyukova et al., 2010).

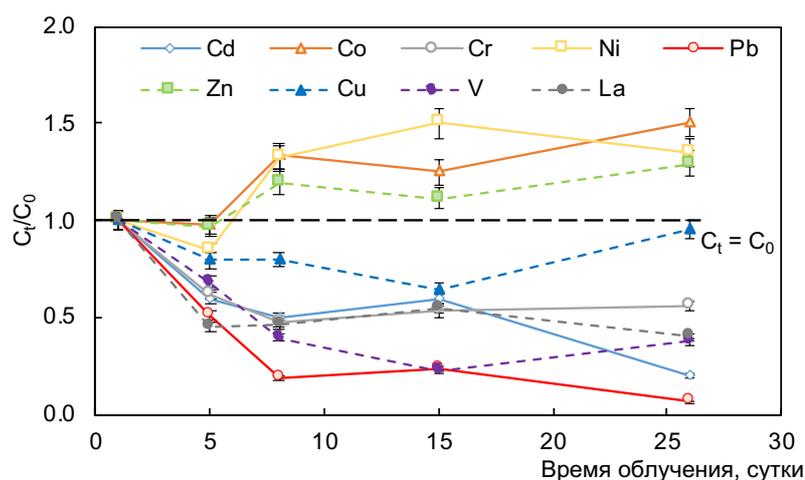


Рисунок 24. Изменение концентрации металлов в фильтрате <1.4 нм болотных вод при УФ-облучении, в долях от исходного содержания ( $C_0$  и  $C_t$  – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени  $t$ , соответственно)

Таким образом, при УФ-облучении болотных вод параллельно происходит два процесса: 1) деструкция высокомолекулярных органо-минеральных коллоидов (1.4 нм–0.22 мкм) и образование низкомолекулярных органических соединений (<1.4 нм), в том числе комплексов металлов с ОВ, и 2) образование органо-минеральных частиц размером >0.22 мкм. Конечными продуктами деструкции РОВ являются в том числе  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ , в то время как металлы подвергаются соосаждению с образованными при облучении окси(гидр)оксидами Fe(III) (Pb, Cr, Co, Zn, V и La) или остаются в растворе в виде органических низкомолекулярных комплексов (<1.4 нм) (Ni, Co и Zn).

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

Культивирование *Pseudomonas* sp., выделенных из исходной пробы болота, на той же болотной воде, не содержащей дополнительных питательных веществ и обработанной УФ-излучением в течение разного времени, иллюстрирует влияние облучения на рост бактерий. Облучение вод болота в течение одного дня несколько замедлило развитие бактерий по сравнению с исходными образцами, что иллюстрирует увеличение лаг-фазы на 10 часов (Рисунок 25). Лаг-фаза роста бактерий характеризует адаптацию микроорганизмов к изменяющимся условиям окружающей среды. Увеличение лаг-фазы в УФ-облученных образцах может быть обусловлено изменением pH среды и/или увеличением количества низкомолекулярных соединений (<1.4 нм) некоторых металлов (например, Ni, Co, Zn), что потенциально повышает их биодоступность в растворе.

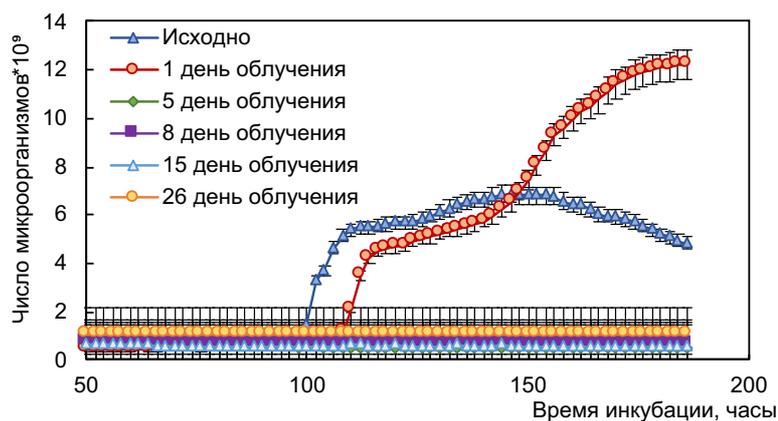


Рисунок 25. Кривые роста нативной чистой культуры на субстратах: исходная и облученные пробы воды болота (фильтраты <0.22 мкм)

Однако, несмотря на первоначальное замедление, через 170–180 часов культивирования количество бактерий, выросших на облученной в течение суток воде болота, было примерно в

два раза больше, чем на исходной воде до облучения. Это указывает на образование некоторых органических лигандов (предположительно низкомолекулярных), полезных для роста бактерий. Природа этих органических лигандов не может быть установлена в рамках настоящего исследования. Следует отметить, что вклад этих лигандов в общую фракцию  $<1.4$  нм довольно мал, так как содержание РОУ в фильтрате  $<1.4$  нм практически не изменилось за первый день облучения (Рисунок 14А). Кроме того, некоторое влияние могло оказать увеличение биодоступности лимитирующих металлов-микроэлементов (Ni, Co, Zn).

Образование Fe(II), концентрация которого увеличилась с 45 до 3000 мкг/л в течение первого дня облучения, также может способствовать росту микроорганизмов. Считается, что большинство организмов в природных водах используют моноядерные неорганические комплексы Fe в качестве субстрата, который непосредственно усваивается клеткой (Morel et al., 2008), в то время как минеральные и коллоидные формы железа для многих микроорганизмов либо недоступны, либо требуют значительных затрат энергии организма для поглощения (Nevin, Lovley, 2002). Таким образом, одним из механизмов усиления роста микроорганизмов может быть увеличение потенциальной биодоступности Fe и некоторых других микроэлементов (Ni, Co, Zn) после первого дня облучения.

В то же время длительное (5 дней и более) облучение болотной воды полностью подавляло рост бактерий. Как известно из других исследований, облученные УФ-лучами органические вещества могут изменять микробные сообщества как в воде (Paul et al., 2012), так и в донных отложениях (Hunting et al., 2013). Предполагается, что как само облученное органическое вещество, так и продукты, образующиеся при облучении, могут оказывать ингибирующее действие на бактерии (Frey, Pollard, 1966; Tranvik, Bertilsson, 2001; Anesio et al., 2005; Kashmiri, Mankar, 2014; Van Acker, Coenye, 2017).

Таким образом, суммируя полученные данные, можно представить схему процессов трансформации ОВ и связанных с ним металлов, происходящих при УФ-облучении болотных вод, следующим образом (Рисунок 26). Проведение данного эксперимента позволило выявить ряд процессов, происходящих при УФ-облучении богатых железом и ОВ болотных вод бореальной зоны: 1) фотохимическая трансформация органо-минеральных коллоидов, 2) удаление Pb, Cr, Co, V, La и Zn из растворенной формы при коагуляции органо-железистых коллоидов и 3) образование низкомолекулярных ( $<1.4$  нм) форм ОВ и металлов Ni, Co и Zn. УФ-облучение природной воды привело к снижению растворенной фракции ОВ на 70%, значительная его часть была минерализована до  $\text{CO}_2$  (20%) и  $\text{HCO}_3$  (9%), другая часть коагулировала в форму крупных ( $>0.22$  мкм) органо-минеральных частиц с гидроксидом Fe (41%). В то же время, увеличение концентрации Fe(II) на два порядка произошло за счет

фотохимического восстановления  $\text{Fe(III)}$  в течение первого дня облучения. Даже однодневное облучение болотной воды привело к значительному изменению биодоступности субстрата и стимулировало рост бактерий. Однако длительное (26 дней) УФ-облучение не привело к последующему росту бактериальной культуры.

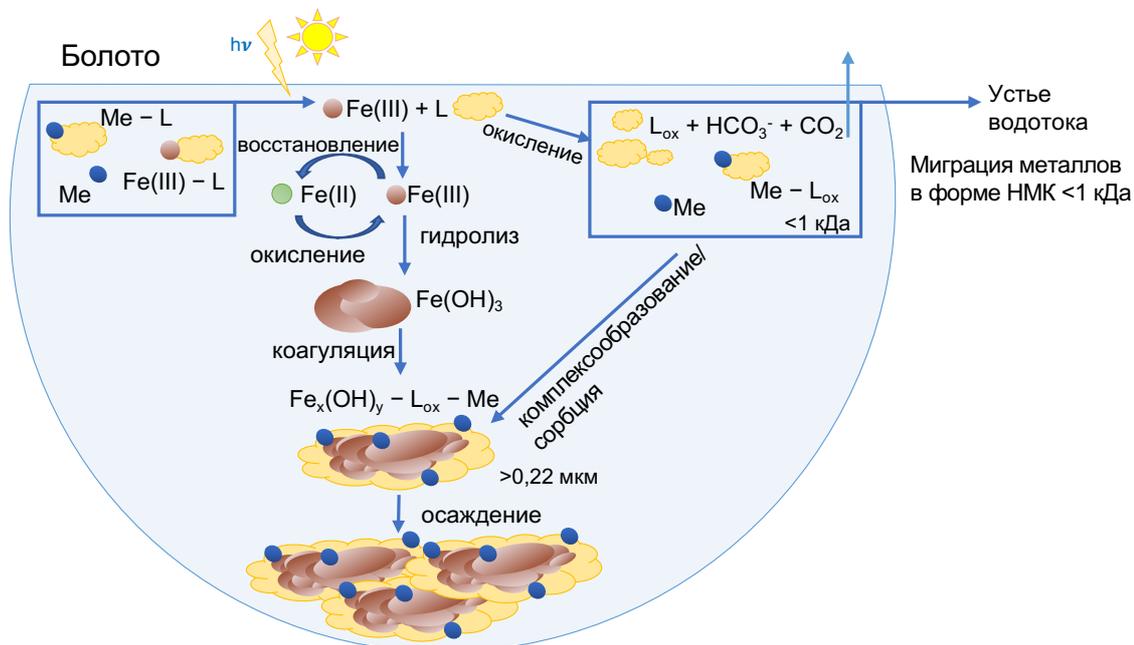


Рисунок 26. Схема процессов, происходящих при УФ-облучении вод болота

Одним из важнейших результатов эксперимента является то, что облучение болотных вод может приводить не только к снижению содержания РОВ за счет минерализации и коагуляции, но и к снижению концентрации некоторых металлов в водных системах ниже по течению и их постепенному накоплению в донных отложениях. Кроме того, доминирующие миграционные формы металлов могут измениться от высокомолекулярных органо-железистых коллоидов к низкомолекулярным органическим комплексам. Однако механизм образования, структура и биодоступность этих низкомолекулярных комплексов металлов и органических лигандов требуют дальнейших исследований.

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

Пробы вод для эксперимента были отобраны из различных природных водных объектов Владимирской (болото в истоке реки Сеньга – болото Сеньга), Ярославской (озеро Вепревское), Вологодской (река Кой, река Ковжа) областей 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.

В фильтрах <0.22 мкм исследуемых проб были измерены значения рН, окислительно-восстановительного потенциала Eh, основных катионов и анионов, а также содержания РОУ, ГВ и Fe<sub>общ</sub> (Таблица 5 и 6). Пробы болот Сеньга и Ципринга характеризуются кислым значением рН (4.2 и 5.9, соответственно), а все остальные пробы – нейтральным или слабощелочным значением рН (7.1–7.9). Значения окислительно-восстановительного потенциала Eh водных объектах составляют 68–218 мВ и указывают на окислительную обстановку водной среды.

Таблица 5. Общие гидрохимические характеристики исследуемых вод

Объект	рН	Eh	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		мВ	мг/л							
бол.Сеньга	4.2	68	79.8	36.7	4093	3.5	0.7	0.9	0.4	0.1
оз.Вепревское	7.7	200	11.1	6.0	28	12.3	2.9	8.7	0.3	45.4
р.Кой	7.8	218	19.1	13.6	155	4.2	1.3	0.7	0.5	19.3
р.Ковжа	7.9	205	12.8	23.9	226	25.6	5.1	2.9	1.4	65.2
р.Лемб	7.8	212	21.8	6.3	394	5.5	2.6	1.0	0.5	28.4
р.Лундожма	7.1	184	26.3	15.3	706	5.6	2.5	5.1	0.5	34.9
бол.Ципринга	5.9	76	34.0	22.7	12555	2.3	1.3	0.8	0.1	0.2

Самое низкое содержание РОУ и ГВ было обнаружено в пробе воды из озера Вепревского (11 мг/л и 6 мг/л соответственно), а самое высокое – в пробе болота Сеньга (80 мг/л и 37 мг/л соответственно). В пробах болот Ципринга и Сеньга обнаружены не только наибольшие содержания органического вещества среди других проб, но и максимальные содержания железа в растворенной форме – 13 и 4 мг/л соответственно. Наименьшее содержание растворенного железа обнаружено в пробе Вепревского озера (28 мкг/л). Содержания таких металлов как Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb, Cu, Zn, Mo, Co и Ni в пробах болот Ципринга и Сеньга также были значительно выше, чем в остальных пробах (Таблица 6). Наибольшее различие наблюдалось в содержании Fe, Cr, Al, Cd, Mn, Pb, Co (иногда в десятки раз).

Таблица 6. Общее содержание РОУ, ГВ, Fe и микроэлементов в исследованных водах

Объект	бол. Сеньга	оз. Вепревское	р.Кой	р.Ковжа	р.Лемб	р.Лундожма	бол. Ципринга
РОУ, мг/л	79.8	11.1	12.8	19.1	21.8	26.3	54.0
ГВ, мг/л	36.7	6.0	23.9	13.6	6.3	15.3	22.7
Fe, мг/л	4.09	0.03	0.23	0.16	0.39	0.71	12.56
Al, мкг/л	787.7	12.43	52.1	16.05	135.1	161.3	277.3
V, мкг/л	0.92	0.14	0.43	0.31	0.54	0.53	0.82
Cr, мкг/л	2.07	0.16	0.40	0.31	0.65	0.64	2.00
Mn, мкг/л	84.69	2.81	3.56	1.74	38.83	30.15	103.8
Co, мкг/л	1.38	0.10	0.03	0.08	0.13	0.21	1.80
Ni, мкг/л	3.80	1.11	0.90	1.17	1.10	0.60	2.42
Cu, мкг/л	50.66	6.79	12.98	28.14	22.87	5.79	39.07
Zn, мкг/л	39.07	3.95	4.99	11.96	21.04	7.91	29.97
Mo, мкг/л	0.08	0.09	0.10	0.31	0.08	0.14	0.03
Cd, мкг/л	1.26	0.02	0.02	0.05	0.02	0.06	1.92
Pb, мкг/л	2.10	0.14	0.16	0.08	0.15	0.25	0.54

Таким образом, все исследуемые природные воды характеризуются различными содержаниями органического вещества, железа и других металлов.

### *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 (Рисунок 27). 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 (от 11 мг/л до 80 мг/л), после облучения в растворенной фракции во всех пробах вод осталось от 10 до 21 мг/л. В фильтратах <0.22 мкм проб контрольного варианта эксперимента наблюдалось небольшое снижение содержания РОУ, скорее всего, за счет самопроизвольной коагуляции органических ВМС (Приложение 7).

После облучения большая часть РОУ во всех пробах оказалась в фильтрате <1.4 нм. Исходно доля РОУ<sub><1.4 нм</sub> составляла 20–70% от всего РОУ в исследуемых пробах вод, а после облучения увеличилась до 80–98%. Также некоторая часть РОУ была минерализована до CO<sub>2</sub> и

$\text{HCO}_3^-$ . В то же время, после облучения часть исходного РОВ перешла в форму более крупных соединений ( $>0.22$  мкм), которые оставались на фильтрах при перефильтрации проб для анализа.

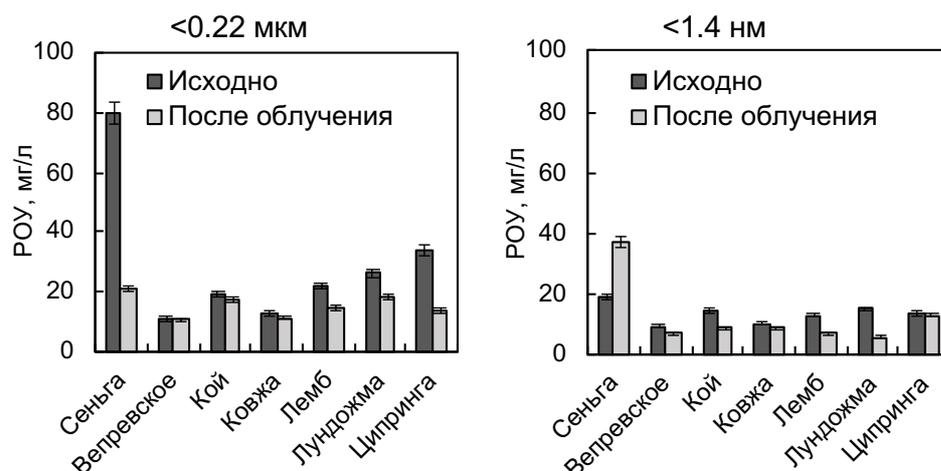


Рисунок 27. Содержание РОУ в фильтрах  $<0.22$  мкм и  $<1.4$  нм исследуемых проб до и после облучения солнечным светом

После облучения солнечным светом содержание ГВ в фильтрах  $<0.22$  мкм в образцах реки Кой и болота Ципринга снизилось на 5 и 14%, соответственно (Рисунок 28). В образцах реки Ковжа и болота Сеньга это снижение достигло 62 и 92%. В остальных образцах содержание ГВ в результате облучения оказалось ниже предела обнаружения 5 мг/л.

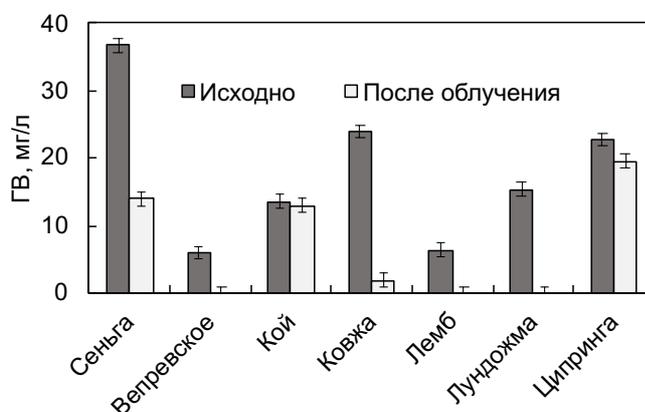


Рисунок 28. Содержание ГВ в фильтрах  $<0.22$  мкм исследуемых проб до и после облучения солнечным светом

Коэффициенты  $\text{SUVA}_{254}$  были рассчитаны для проб до и после облучения, а также для контрольных проб эксперимента (Рисунок 29 и Приложение 8). Более низкое значение  $\text{SUVA}_{254}$  в пробе Вепревского озера (3.0) говорит о преобладании автохтонного РОВ по сравнению с другими исследуемыми водами.

Все исходные пробы рек характеризовались высокими содержаниями ароматических групп ( $SUVA_{254} > 4$ ), однако в результате облучения солнечным светом наблюдается уменьшение показателя  $SUVA_{254}$ , а значит ароматичности РОВ, как в фильтратах  $< 0.22$  мкм, так и  $< 1.4$  нм. Снижение этого показателя может быть связано как с разрушением реакционноспособного РОВ при фотохимическом окислении, так и с образованием ВМС, например, органо-минеральных комплексов ГВ и металлов, которые выводились из раствора при перефильтрации. Отметим также большее изменение коэффициента  $SUVA_{254}$  в фильтратах  $< 0.22$  мкм по сравнению с данными для низкомолекулярной фракции  $< 1.4$  нм, откуда следует, что основные изменения ароматичности РОВ, скорее всего, происходили в коллоидной фракции  $1.4$  нм– $0.22$  мкм.

В пробах болот Сеньга и Ципринга значения  $SUVA_{254}$  во фракции  $< 0,22$  мкм при воздействии инсоляции либо увеличивалось, либо не изменялось. Это может быть связано с одновременным удалением ароматического высокомолекулярного РОВ, что может влиять на величину поглощения при  $254$  нм (Weishaar et al., 2003; Hudson et al., 2007).

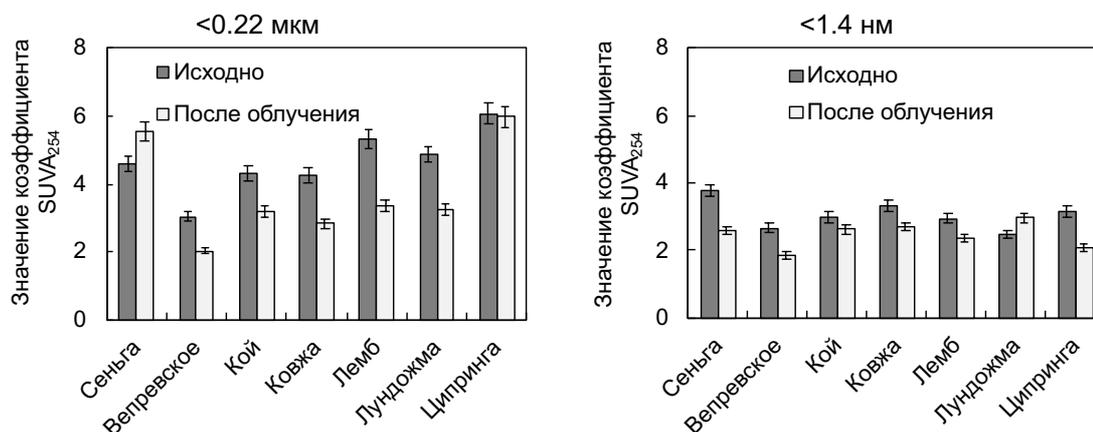


Рисунок 29. Изменение коэффициента  $SUVA_{254}$  фильтратов  $< 0.22$  мкм и  $< 1.4$  нм проб вод до и после облучения

Показатель  $S_R$  был рассчитан для исследуемых проб до и после облучения, а также для контрольных проб эксперимента (Рисунок 30 и Приложение 9). Увеличение коэффициента  $S_R$  после облучения указывает на снижение молекулярного веса органических соединений. Снижение молекулярного веса окрашенного ОБ также означает, что высокомолекулярные органические соединения разрушаются в процессе солнечного облучения и значительная часть окрашенного ОБ переходит из пула высокомолекулярных в пул низкомолекулярных соединений. Наибольшее изменение показателя  $S_R$  наблюдается в пробах Вепревского озера, реки Кой и ручья у Лембозера, что указывает на наиболее интенсивное разрушение РОВ. В контрольных пробах не наблюдалось значимого изменения показателя  $S_R$ .

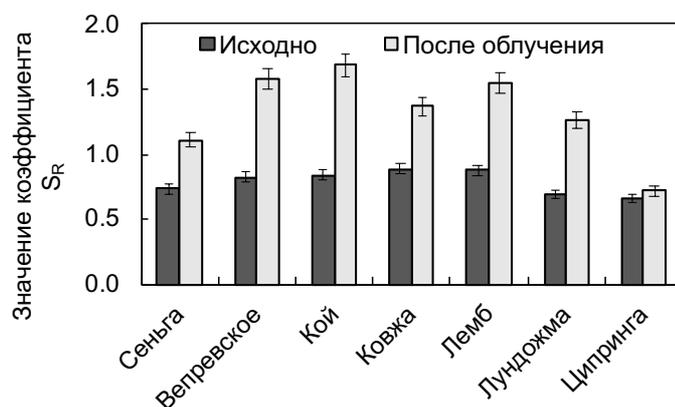


Рисунок 30. Изменение коэффициента  $S_R$  фильтров  $<0.22$  мкм проб вод до и после облучения

Коэффициент  $a_{350\text{nm}}$  позволяет оценить относительное содержание окрашенного или хромофорного РОВ (ХРОВ) в исследуемом растворе. Показатели  $a_{350\text{nm}}$  были рассчитаны для исследуемых проб до и после облучения, а также для контрольных проб эксперимента (Рисунок 31 и Приложение 10). Почти для всех проб характерно значительное (в 2–3 раза) снижение относительного содержания ХРОВ во фракции  $<0.22$  мкм и в фильтрате  $<1.4$  нм. Это может быть как следствием выведения части ХРОВ в виде ВМС при перефильтрации, так и разрушения ХРОВ до более НМС, не поглощающих свет на длине волны 305 нм. Это соответствует снижению оптических плотностей исследуемых растворов после эксперимента по солнечному облучению.

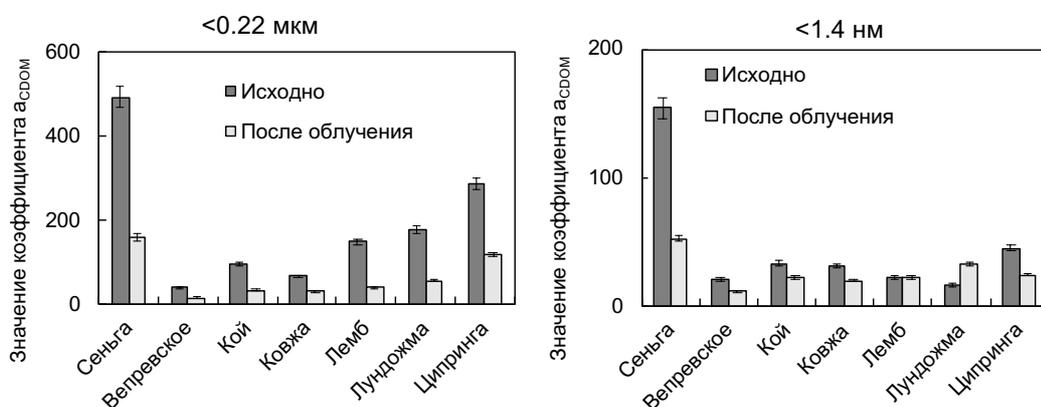


Рисунок 31. Изменение показателя  $a_{350\text{nm}}$  фильтров  $<0.22$  мкм и  $<1.4$  нм проб вод до и после облучения

Таким образом, при облучении солнечным светом происходит как разрушение органического вещества до более низкомолекулярных соединений вплоть до минерализации, так и образование более крупных ( $>0.22$  мкм) органических соединений. Максимальное снижение содержания РОУ характерно для проб с наиболее высоким исходным содержанием РОУ.

### 3.2.2. Изменение форм нахождения металлов при инсоляции

В исходных пробах растворенные формы железа (также, как и РОВ) были представлены в основном коллоидными соединениями размером от 1.4 нм до 0.22 мкм (Рисунок 32) в виде комплексов с органическими соединениями (Рисунок 33).

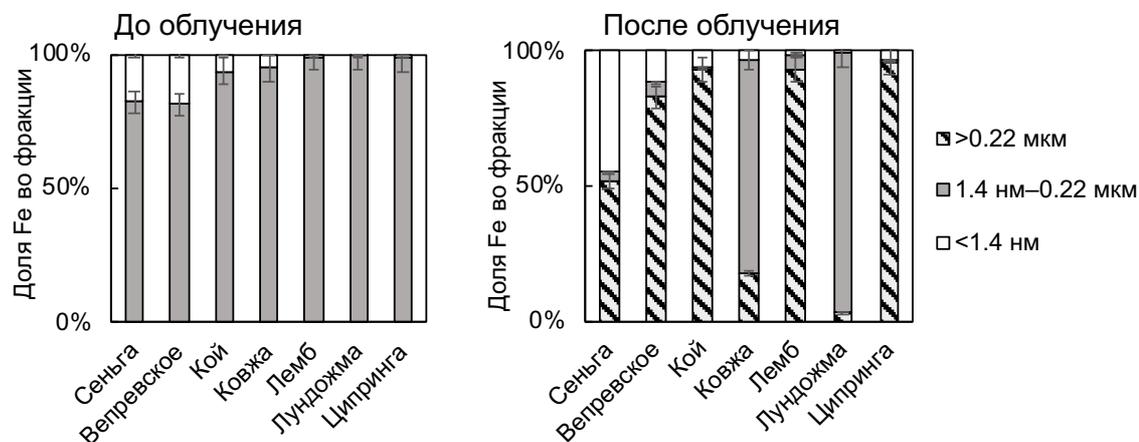


Рисунок 32. Формы нахождения железа в исследуемых пробах до и после облучения

После 10 дней эксперимента во всех пробах количество железа уменьшилось в фильтрате 0.22 мкм за счет образования более крупных соединений и выведения их из раствора при перефильтрации (Рисунок 32). 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 (>0.22 мкм) соединения представлены гидроксидами железа, стабилизированными органическим веществом. При облучении солнечным светом происходило фотохимическое восстановление Fe(III) до Fe(II) в результате переноса заряда с лиганда на металл и высвобождение последнего из комплексов, как было показано в главе 3.1. Остальная часть железа, вероятнее всего, стабилизируется РОВ, не коагулирует за счет электростатических и стерических эффектов отталкивания и остается в растворе (Philippe et al., 2014; Nanja et al., 2020).

По данным расчетов в программе Visual MINTEQ после облучения почти все железо также находится в форме органических соединений (Рисунок 33). Доля железа в фильтрате <1.4 нм практически не изменилась после облучения.

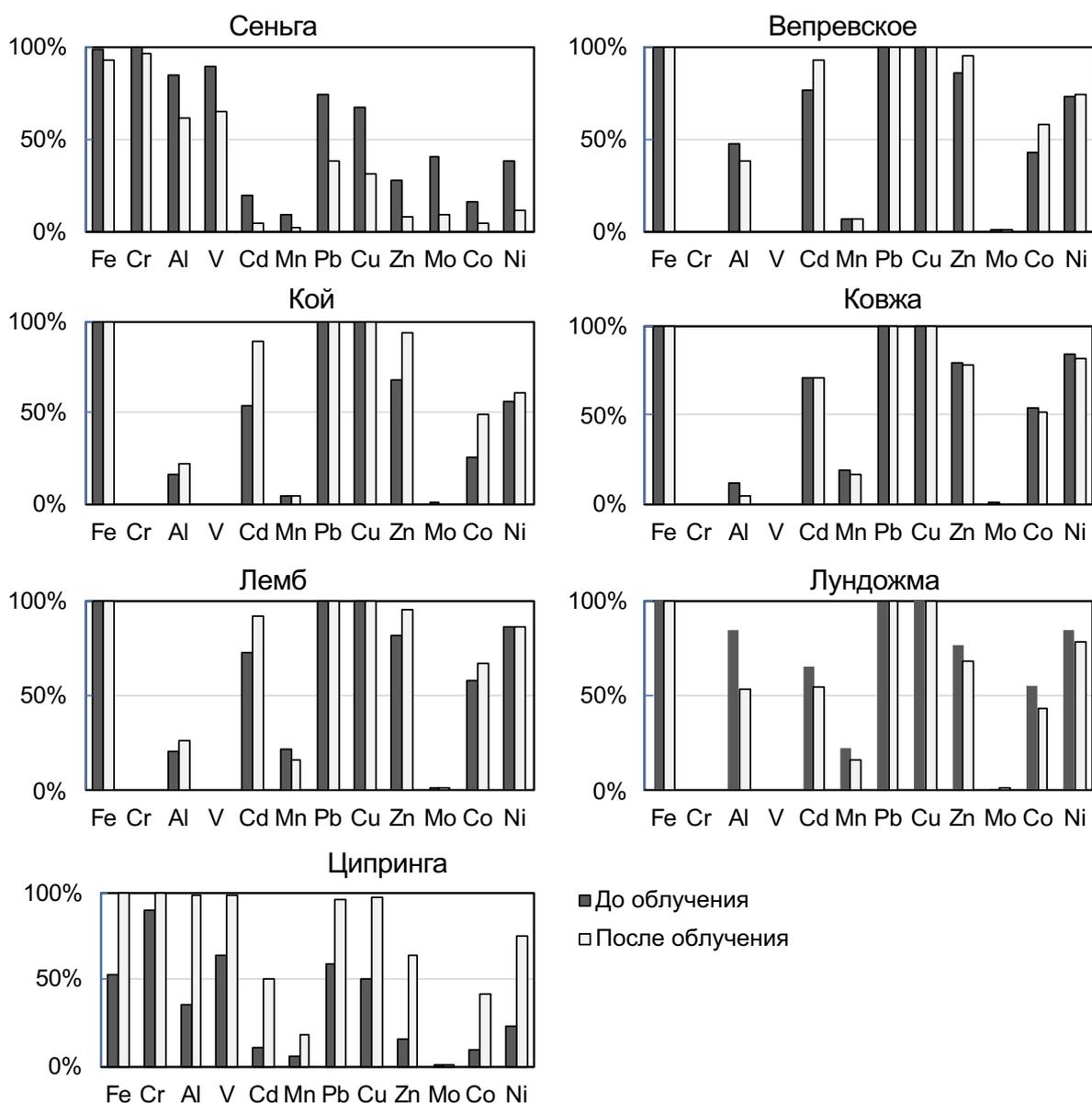


Рисунок 33. Доля металла, связанного с органическим веществом, от общего содержания в исследуемых пробах вод до и после облучения по данным моделирования в vMINTEQ

До облучения такие металлы как Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb в исследуемых пробах, как и Fe, находились преимущественно в коллоидной фракции 1.4 нм–0.22 мкм в форме комплексов с ОВ (Рисунок 33 и Рисунок 34). Большая часть Cu, Zn, Mo, Co, Ni исходно находилась в более низкомолекулярных соединениях <1.4 нм.

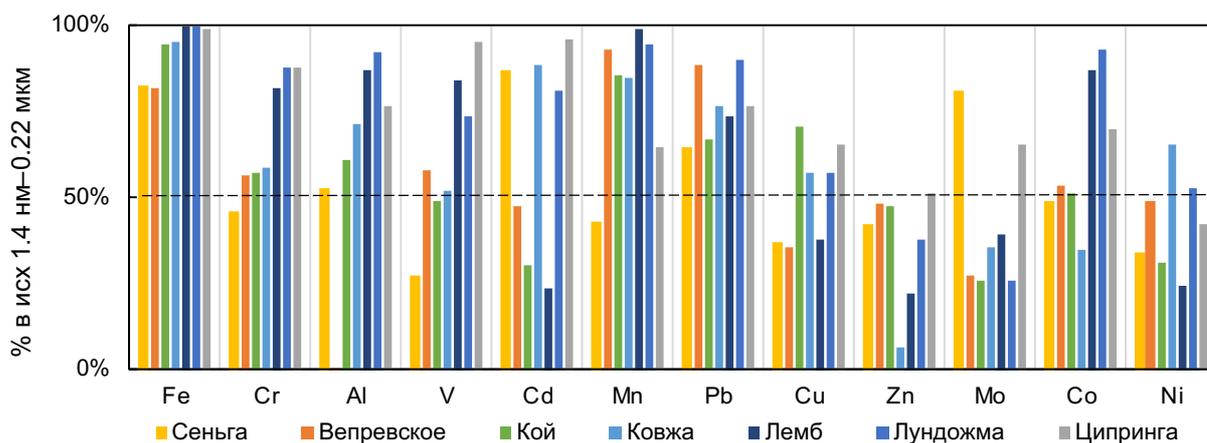


Рисунок 34. Доля металла (в %) в коллоидной форме 1.4 нм–0.22 мкм до облучения

После облучения в исследуемых пробах часть Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb, Cu, Zn, Mo, Co и Ni перешла во фракцию  $>0.22$  мкм (Рисунок 35). Наибольшее снижение содержания растворенных форм нахождения наблюдалось для Cr, Al, V, Cd, в меньшей степени Mn, Pb, Cu. В пробах Вепревского озера, реки Кой, ручья Лемб, болот Сеньга и Ципринга до 96% от исходного содержания Fe, Al, V, Cr, Cd, Pb перешло во фракцию  $>0.22$  мкм. В пробах рек Ковжа и Лундожма произошло наименьшее изменение содержаний практически всех исследуемых металлов после облучения, что может быть обусловлено уже произошедшими трансформациями РОВ и соединений железа в этих относительно крупных и хорошо освещенных водотоках.

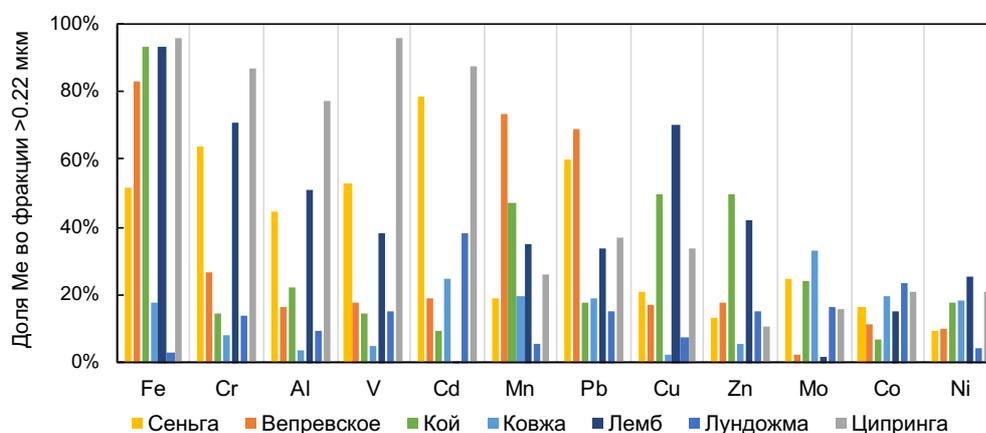


Рисунок 35. Доля элемента во фракции  $>0.22$  мкм после облучения солнечным светом в % от исходного содержания в фильтрате  $<0.22$  мкм

Снижение содержания металлов в фильтрате  $<0.22$  мкм после облучения может быть обусловлено связыванием с положительно заряженной поверхностью образующихся гидроксидов железа (Stumm, 1992), как предполагалось в более ранних работах по фотодеструкции РОВ и комплексов РОВ с металлами в природных водах (Oleinikova et al., 2017;

Drozdova et al., 2020). Изменение содержаний этих металлов в фильтратах исследуемых проб коррелирует с количеством железа во фракции  $>0.22$  мкм после облучения. Так, наибольшие снижения растворенных форм нахождения Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb наблюдались в пробах болот Сеньга и Ципринга: во фракцию  $>0.22$  мкм в среднем перешло 53% (в болоте Сеньга) и 72% (в болоте Ципринга) от всего содержания Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb. Наименьшее снижение наблюдалось в пробах Ковжа и Лундожма: в среднем доли Cr, Al, V, Cd, Mn, Pb во фракции  $>0.22$  мкм после облучения составили 14% для обеих проб. Помимо этого, некоторые металлы (Al, Mn) могли образовывать индивидуальные гидроксиды после фотодеструкции комплексов металлов.

Механизм фотохимических трансформаций соединений хрома является сложным, так как свойства этого металла зависят от исходной формы нахождения в растворе – Cr(III) или Cr(VI), а кроме того при облучении в результате образования активных радикалов может происходить окисление Cr(III) до Cr(VI). Трехвалентное состояние является наиболее стабильной формой Cr в пробах с такими значениях pH и Eh как в исследуемых водах (Fendorf, 1995). Как известно, Cr(III) образует прочные комплексы с растворенным органическим веществом (Richard, Bourg, 1991). Снижение содержания хрома при перефильтрации после облучения в пробах Лемб, Ципринга и Сеньга (и в меньшей степени озера Вепревское), скорее всего, обусловлено существованием устойчивых органических комплексов Cr(III), которые хорошо сорбируются на гидроксидах железа (Schroeder, Lee, 1975).

Доля органических форм алюминия в исследуемых пробах до облучения изменялась от 12% в пробе реки Ковжа до 84% в пробах реки Лундожма и болота Ципринга (Рисунок 33). Снижение Al в фильтратах  $<0.22$  мкм после облучения может быть обусловлено как образованием собственных гидроксидов, так и соосаждением с образующимися органо-минеральными соединениями.

Изменение форм нахождения ванадия после облучения также, как и хрома, зависит от исходных форм и изменения под воздействием солнечного облучения. Его выведение более чем на 40% из фильтратов  $<0.22$  мкм проб Лемб, Ципринга и Сеньга, скорее всего, обусловлено соосаждением с образующимися крупными органо-минеральными соединениями, причем как в результате образования сильных органических комплексов V(IV) (скорее всего, в пробах болот Сеньга и Ципринга), так и связывания бидентатного комплекса ванадата(V) с (гидр)оксидами железа, алюминия (скорее всего, в пробе ручья у Лембозера) (Schwertmann, Pfab, 1994; Gustafsson, 2019).

В пробах вод Вепревского озера, рек Кой, Ковжа, Лундожма и ручья Лемб, большая часть кадмия находится в форме органических, скорее всего, слабоустойчивых комплексов с ГВ (Рисунок 33). После облучения доля органических форм кадмия в этих пробах либо немного

уменьшилась, либо увеличилась. Возможно, это связано с разрушением крупных ОВ и образованием органических лигандов меньшего молекулярного размера, так как Cd преимущественно связывается с низкомолекулярными соединениями (НМС). В пробах болот Ципринга и Сеньга содержание кадмия были в несколько раз выше, чем в остальных пробах. В них Cd находился преимущественно в форме неорганических соединений, а снижение его содержания на 79–88% в растворе <0.22 мкм после облучения может быть объяснено сорбцией на образующихся гидроксидах железа или марганца (Gadde, Laitinen, 1974).

Доля органических форм марганца в исследуемых пробах до и после облучения не превышала 23% и практически не изменилась в результате эксперимента. Фотохимические трансформации Mn схожи с изменениями Fe, так как при облучении также может происходить восстановление Mn(IV) до Mn(II), только значительно медленнее (при этом окисление Mn происходит быстрее, чем Fe). В условиях проведенного эксперимента снижение содержания марганца в фильтрах <0.22 мкм исследуемых проб может быть обусловлено как соосаждением с образующимися высокомолекулярными соединениями Fe, так и образованием собственных гидроксидов (Valentini et al., 1983). Наибольшее выведение Mn из раствора (74% от исходного содержания) в пробе Вепревского озера может быть связано с наименьшим содержанием РОВ в этой пробе: при облучении происходило быстрое разрушение органических комплексов Mn, его восстановление и затем окисление, таким образом Mn стал доступен для гидролиза (по аналогии с железом).

В исследуемых водах от 60 до 100% свинца до и после облучения находится в форме органических соединений, так как  $Pb^{2+}$  обладает хорошими комплексообразующими свойствами (как в ВМС, так и с НМС). Снижение его содержания в фильтрах <0.22 мкм обусловлено сорбцией соединений Pb на образующихся гидроксидах железа, алюминия, марганца (Gadde, Laitinen, 1974).

В пробах Вепревского озера, рек кой, Ковжа, Лундожма и ручья у Лембозера вся медь находится в форме органических соединений; в водах болот Сеньга и Ципринга – 67% и 50% концентрации меди соответственно. Это согласуется с данными о том, что устойчивость комплексов меди с ОВ возрастает с увеличением pH (Bresnahan et al., 1978). Переход Cu во фракцию >0.22 мкм после облучения, скорее всего, обусловлен адсорбцией соединений Cu на образующихся органо-минеральных частицах.

Ассоциация таких элементов как Pb, Cd, V и Cr с органо-минеральными коллоидами была показана и в других экспериментах по размерному фракционированию соединений в богатых ГВ и железом водах бореальной зоны (Pokrovsky, Schott, 2002; Vasyukova et al., 2010).

Во всех пробах наименьшее выведение из раствора во фракцию  $>0.22$  мкм после облучения отмечено для Cu, Zn, Mo, Co и Ni (Рисунок 35). По данным расчетов Visual MINTEQ Zn, Co и Ni в исходных в пробах находятся преимущественно в форме органических соединений (Рисунок 33), в большей степени – низкомолекулярных (в фильтрах  $<1.4$  нм). Молибден почти полностью находится в неорганической форме.

Образование гидроксидов железа, стабилизированных РОВ, не оказало значительного влияния на распределение Cu, Zn, Mo, Co и Ni. После воздействия солнечного света в растворенной форме осталось 66–98% от исходного содержания этих металлов. Исключение составляют лишь содержания Cu и Zn в пробах рек Кой и Лемб. Возможно, количество образованных гидроксидов железа оказалось достаточным и для сорбции этих металлов, так как доля железа во фракции  $>0.22$  мкм обеих проб достигла 98% от исходного содержания. Несмотря на то, что в водах Вепревского озера также наблюдалось относительно высокое выведение из раствора железа в форме соединений  $>0.22$  мкм, абсолютное содержание Fe в данной пробе минимально – 28 мкг/л. Таким образом, доступных поверхностных центров может быть недостаточно для удержания комплексов металлов. Причиной незначительного изменения содержания Ni в фильтрате  $<0.22$  мкм может быть его низкая способность к дегидратации и медленное высвобождение из комплексов.

Увеличение доли всех металлов в относительно низкомолекулярной фракции  $<1.4$  нм (Рисунок 36) после облучения может быть 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., 2018а). Это также согласуется с увеличением доли РОУ во фракции  $<1.4$  нм после облучения (Рисунок 27).

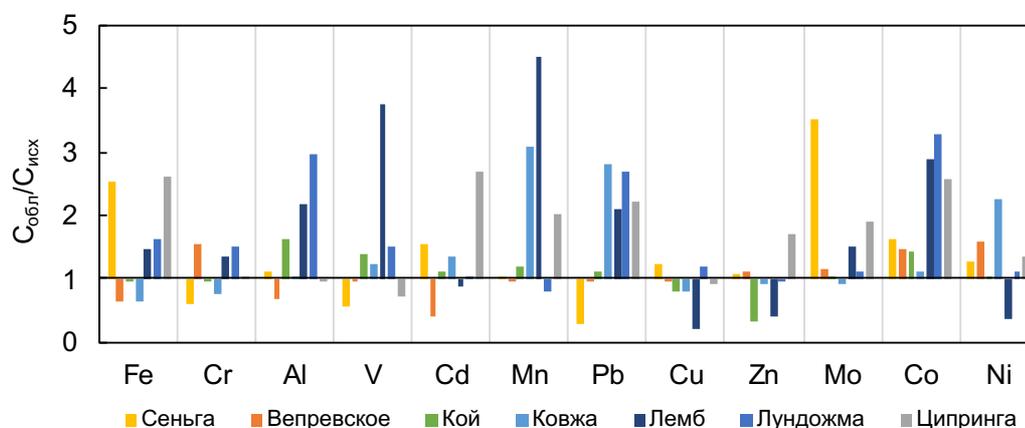


Рисунок 36. Изменение содержания металлов в фильтрате  $<1.4$  нм после облучения (относительно растворенной формы до облучения)

В водах болот Ципринга и Сеньга, скорее всего, исходно было наиболее свежее и фоточувствительное органическое вещество. Содержания большинства металлов в этих пробах многократно превышают содержания в остальных пробах поверхностных вод. Для этих проб наблюдалось максимальное абсолютное и относительное изменение форм РОУ, а также форм нахождения металлов. После облучения более чем 40% (в болоте Сеньга) и 70% (в болоте Ципринга) от исходного содержания Fe, Cr, Al, V, Cd в растворенной фракции перешло в форму соединений  $>0.22$  мкм. Оставшиеся в растворенной форме металлы были преимущественно во фракции  $<1.4$  нм, как и в остальных пробах вод эксперимента.

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, Cu могут соосаждаться с образующимися органо-минеральными частицами, в то время как Zn, Mo, Co, Ni, Cu остаются в растворе преимущественно в форме относительно 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 минеротрофного затененного болота, питающего реку Сеньга (далее – *болото*), и из устья реки Сеньга (далее – *река*) (Рисунок 37). Точка отбора пробы реки Сеньга находится приблизительно на 14 км ниже по течению от точки отбора пробы болота. Особенности физико-географических условий территории (уплощенная, сильно заболоченная поверхность) обуславливают высокое содержание железа и гуминовых веществ в исследуемых поверхностных водах (Асеев, Веденская, 1962; Сидоренко, 1966).



Рисунок 37. Карта отбора проб болота и реки Сеньга (создана на базе сервиса ArcGIS)

Исследуемые воды болота характеризуются кислой реакцией среды ( $\text{pH} = 4.3$ ), а значения  $\text{pH}$  вод реки составляет 7.6 (Таблица 7). По классификации О.А. Алекина (Алекин, 1970) исследуемые воды болота относятся к сульфатному классу кальциевой группы, а воды реки к гидрокарбонатному классу кальциевой группы.

Таблица 7. Общие гидрохимические характеристики исследуемых вод

Объект	$\text{pH}$	$\text{æ}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$
	ед.	мкСм/см	мг/л								
Болото	4.3	79	0.1	1.2	4.1	0.7	н.о.	2.1	5.5	0.2	0.2
Река	7.6	94	0.4	3.2	30	5.3	0.6	0.2	0.4	0.1	н.о.

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

Значение рН исследуемых проб болота в результате процесса фотодеструкции увеличилось до 4.8, в результате фото- и биодеструкции – до 4.7, в результате биодеструкции – до 4.5. Значение рН исследуемых проб реки в результате процесса фотодеструкции увеличилось до 8.5, в результате фото- и биодеструкции – до 8.1, в результате биодеструкции – до 7.8. В контрольных вариантах экспериментов изменений значения рН не наблюдалось (Приложение 11). Увеличение значения рН связано с минерализацией ОВ в пробах вод, что приводит к увеличению доли гидрокарбонатов в растворе. Биотическое поглощение молекул гуминовых и фульвокислот также могло играть роль в повышении рН в ходе эксперимента. Значение электропроводности исследуемых проб болота в результате процесса фотодеструкции уменьшилось до 53 мкСм/см, в результате фото- и биодеструкции – до 64 мкСм/см, в результате биодеструкции составило 87 мкСм/см. Значение электропроводности исследуемых проб реки в результате процесса фотодеструкции увеличилось до 119 мкСм/см, в результате фото- и биодеструкции – до 102 мкСм/см, в результате биодеструкции почти не изменилось (98 мкСм/см).

Вода болота характеризуется более высоким содержанием РОУ (122–140 мг/л) по сравнению с водой реки (39 мг/л). В ходе всех вариантов эксперимента наблюдалось уменьшение общего содержания РОУ и изменение распределения форм органического углерода (ОУ) по фракциям в исследуемых пробах природных вод (Рисунок 38). В контрольных пробах значимых различий не наблюдалось (Приложение 12).

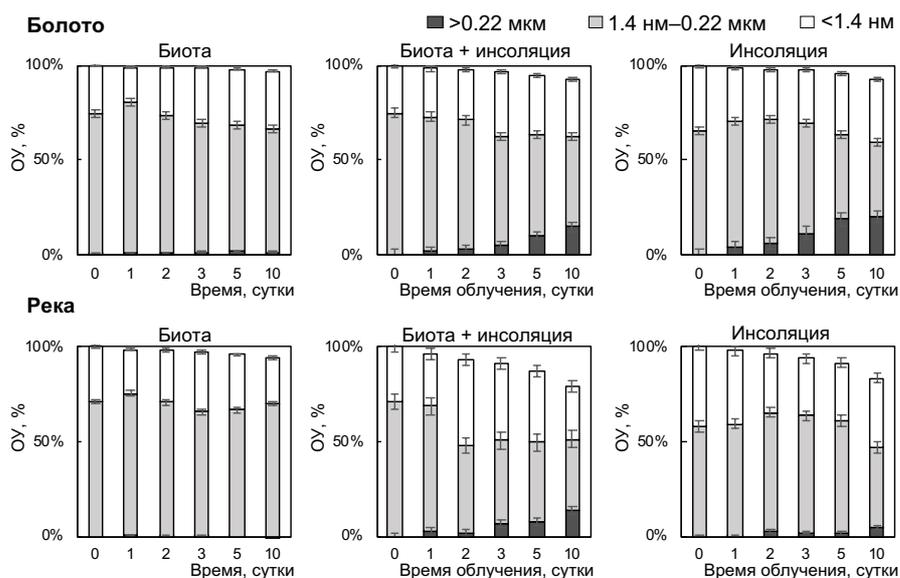


Рисунок 38. Изменение концентрации органического углерода в различных размерных фракциях в ходе экспериментов с пробами вод болота и реки в % от исходного содержания

Часть ОУ была минерализована с образованием диоксида углерода и гидрокарбонат-ионов (Рисунок 39). В нестерильном варианте эксперимента разложение РОУ включало в себя также микробное потребление, которое в эксперименте по фото- и биодеструкции стимулировалось солнечной радиацией. В воде болота в результате эксперимента было минерализовано не более 7% от исходного содержания ОУ, в то время как в речной воде в результате фотодеструкции было минерализовано 18% исходного ОУ, а при облучении в присутствии биоты – уже 23%.

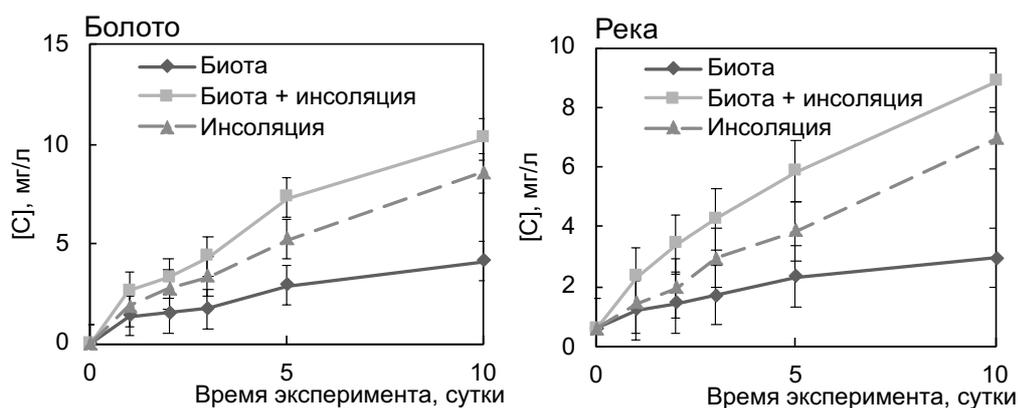


Рисунок 39. Количество РОУ, минерализованного в ходе экспериментов с пробами вод болота и реки (в пересчете на 1 л)

Однако общее снижение содержания органического углерода во фракции  $<0.22$  мкм в ходе эксперимента объясняется не только разрушением органических соединений, но и их коагуляцией, в результате чего образовались частицы размером  $>0.22$  мкм. 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 (Рисунок 38). В воде 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 воде болота, так и реки, биодеструкция не привела к образованию органических соединений  $>0.22$  мкм. При облучении солнечным светом в исследуемых пробах увеличивалась доля низкомолекулярного ( $<1.4$  нм) РОУ, что может быть связано с разрушением органических соединений до более низкомолекулярных.

Исходное содержание ГВ также было больше в пробах болота (130 мг/л), чем в пробах речных вод (19 мг/л). В ходе эксперимента наблюдалось снижение содержания ГВ во всех пробах исследуемых вод (Рисунок 40). После облучения солнечным светом, как в присутствии биоты, так и без нее, содержание ГВ во фракции  $<0.22$  мкм вод болота снизилось более чем на треть, в результате биодеструкции – на 17%, в основном за счет разрушения этих соединений. В речной

воде в результате фото- и биодеструкции и только фотодеструкции содержание ГВ в фильтрате  $<0.22$  мкм снизилось на 95% и 73% соответственно, в результате биодеструкции – на 35%. Наиболее интенсивные изменения происходили в первые три дня эксперимента. Таким образом, снижение содержания ГВ за счет их разрушения в ходе эксперимента в речной воде оказалось значительно больше, по сравнению с водой болота. В результате коагуляции при биодеструкции и фото- и биодеструкции одновременно проб болота и реки до 22% исходного растворенного ГВ перешло во фракцию  $>0.22$  мкм после 10 дней эксперимента, а в результате фотодеструкции итоговое содержание ГВ во фракции  $>0.22$  мкм не превышало 5%. В контрольных пробах значимых различий не наблюдалось (Приложение 12).

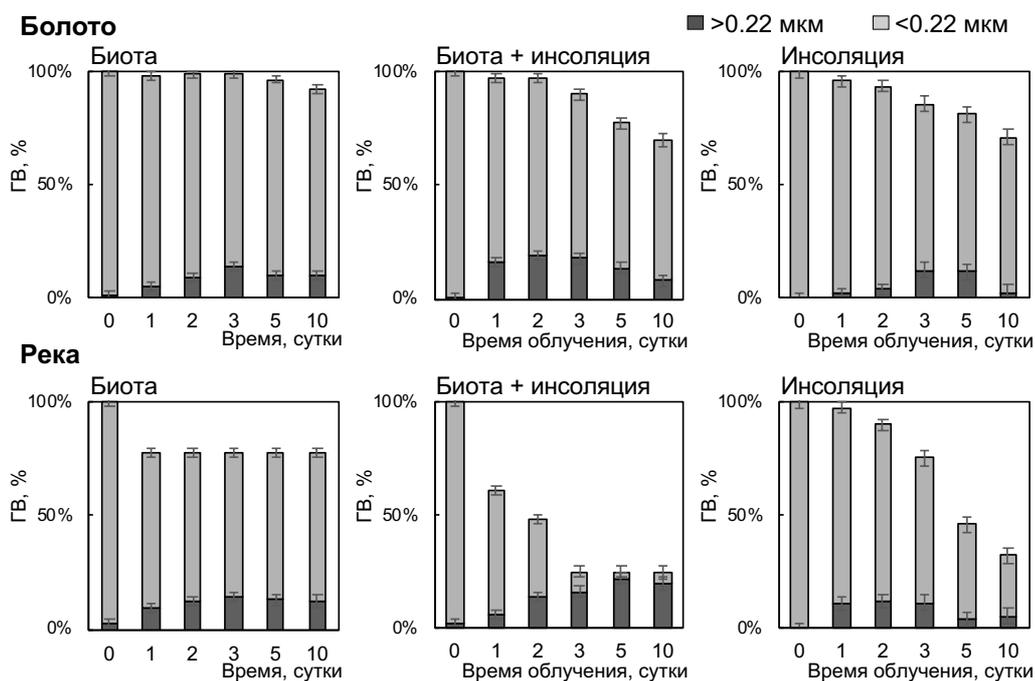


Рисунок 40. Изменение содержания ГВ в исследуемых пробах вод болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции в % от исходного

Воздействие солнечного света (как отдельно, так и в присутствии биоты) привело к снижению оптической плотности на разных длинах волн. Наиболее значительные изменения наблюдались в спектральном диапазоне 200–450 нм, что указывает на трансформацию ароматического РОВ. Для исследуемых проб были рассчитаны значения коэффициента  $SUVA_{254}$ , как отношение оптической плотности раствора при длине волны 254 нм к содержанию РОУ в данном образце (мг/л) (Рисунок 41). 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 работе Wilske и др. (2020) с использованием масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье было показано, что высокоароматические вещества вод ручья (с высоким содержанием гуминовых веществ) были фотохимически преобразованы в нефлуоресцирующие молекулы или разложены путем выделения  $\text{CO}_2$ . В исследуемой болотной воде наблюдалось увеличение значения  $\text{SUVA}_{254}$  на 31% во фракции  $<1.4$  нм в эксперименте с комбинированным воздействием биоты и инсоляции. Это может быть связано с усиленным поглощением биотой неароматических органических молекул с низкой молекулярной массой, а также с одновременным образованием более высокомолекулярных органических соединений ( $>1.4$  нм) в этом образце. В эксперименте по биодеструкции и в контрольных вариантах не наблюдалось значительных изменений оптической плотности в диапазоне 200–700 нм и значений  $\text{SUVA}_{254}$ .

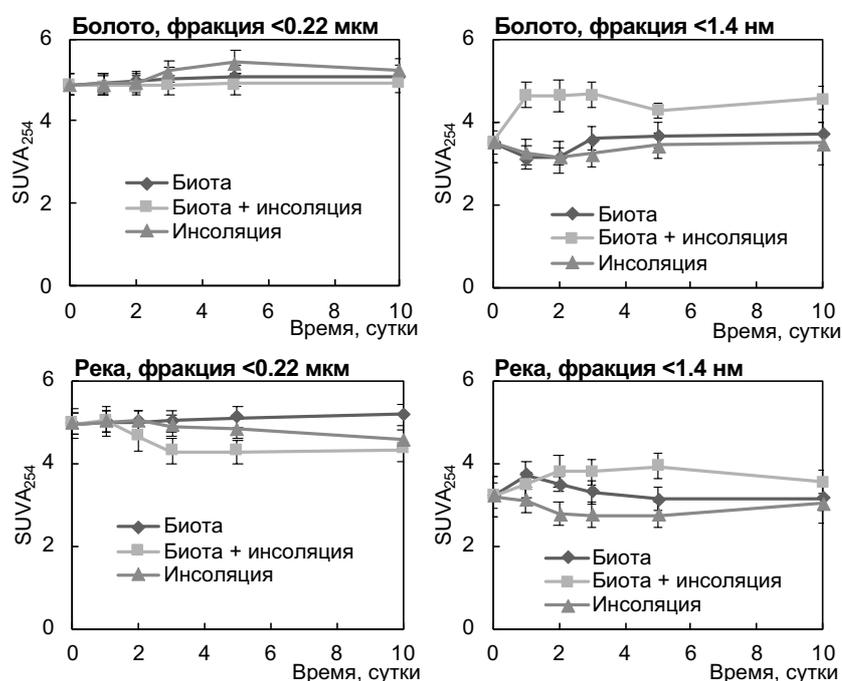


Рисунок 41. Изменение коэффициента  $\text{SUVA}_{254}$  в фильтрах  $<0.22$  мкм и  $<1.4$  нм исследуемых проб болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции

В течение эксперимента по облучению солнечным светом (как в присутствии биоты, так и в стерильных образцах) происходило постепенное уменьшение значения коэффициента  $\text{a}_{\text{CDOM}}$ , что свидетельствует о снижении содержания окрашенного РОВ в исследуемых пробах болота и реки (Рисунок 42). Это согласуется с изменением содержания ГВ при облучении исследуемых образцов вод. В то же время в эксперименте по биодеструкции не происходило изменения значения коэффициента  $\text{a}_{\text{CDOM}}$ .

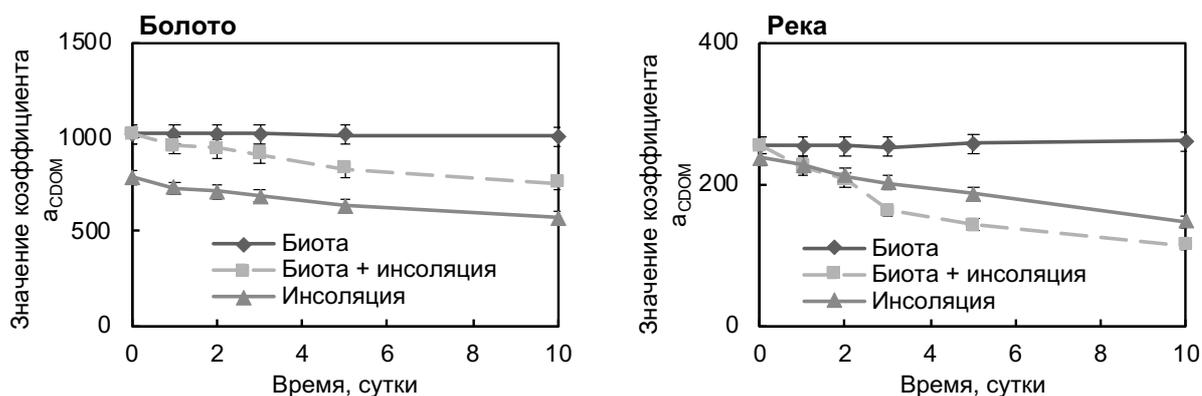


Рисунок 42. Изменение коэффициента  $a_{SDOM}$  в фильтратах  $<0.22$  мкм исследуемых проб болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции

В присутствии биоты (в темноте) значение спектрального наклона  $S_R$  оставалось постоянным для речных и болотных проб вод (Рисунок 43). В то время как инсоляция привела к увеличению значения спектрального наклона  $S_R$  для речной воды во фракциях  $<0.22$  мкм и  $<1.4$  нм, что может быть связано с трансформацией высокомолекулярного РОВ в низкомолекулярный пул в этих условиях (Helms et al., 2008).

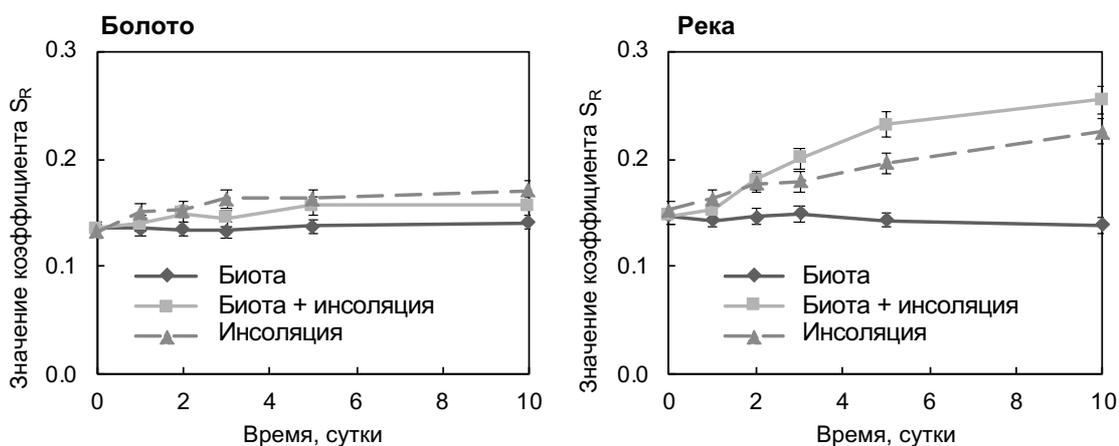


Рисунок 43. Изменение коэффициента  $S_R$  в фильтратах  $<0.22$  мкм исследуемых проб болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции

По полученным данным снижения содержания ГВ, РОУ и изменения спектральных характеристик проб можно сделать вывод о том, что наиболее интенсивная деструкция органических соединений в пробах происходит под действием солнечного излучения, в то время как биодеструкция сама по себе оказывает значительно меньшее влияние на РОВ. Облучение исследуемых проб вод в присутствии биоты, то есть одновременное действие процессов био- и фотодеструкции, увеличивало интенсивность трансформации ОВ по сравнению с действием только солнечного света. В связи с этим значительное различие в содержании ОВ (примерно в

два раза) между болотной и речной водой, наблюдаемое в исследуемых образцах, можно объяснить тем, что под воздействием солнечного света и биоты часть исходного органического вещества в болотных водах минерализуется под воздействием солнечного света на незатененных участках, либо трансформируется в более высокомолекулярные соединения, либо осаждается в донных отложениях. Следует отметить, что важным фактором, определяющим трансформацию РОВ под воздействием солнечного света, может быть значение рН водного раствора, так как при сходных исходных значениях коэффициента  $SUVA_{254}$  в обеих пробах вод, инсоляция речной воды с нейтральным рН привела к гораздо более сильному снижению  $SUVA_{254}$  по сравнению с болотной водой с кислым рН. Значительно более высокий уровень рН в речной воде обусловлен влиянием грунтовых и почвенных вод, имеющих признаки выщелачивания силикатных или карбонатных минералов. Таким образом, в бореальной зоне гидрологическая связь между подземными и поверхностными водами может быть основным фактором, определяющим восприимчивость воды к воздействию биоты и солнечного света.

### *3.3.2. Изменение форм нахождения металлов при фото- и биодеструкции органических соединений природных вод*

Содержание железа в фильтрате <0.22 мкм воды болота (4.6 мг/л) было почти в два раза больше, чем в фильтрате <0.22 мкм речной воды (2.4 мг/л). До проведения эксперимента большая часть растворенного Fe в пробе болота находилась в коллоидной (1.4 нм–0.22 мкм) форме, доля фракции <1.4 нм составляла не более 20% (Рисунок 44). В речной воде все растворенное железо исходно было в форме соединений 1.4 нм–0.22 мкм. В исходной пробе болота доля железа в форме соединений 0.22–100 мкм составила 7%, в пробах реки – 18%.

В воде болота в ходе эксперимента (как при инсоляции, так и в процессе био- и фотодеструкции) увеличивалась доля железа в фильтрате <1.4 нм, в то время как в речной воде доминирующим процессом было образование крупных соединений железа – вероятнее всего, гидроксидов Fe(III), стабилизированных органическими лигандами. В результате совместного действия биоты и солнечного света практически все железо в пробе речной воды перешло в форму соединений >0.22 мкм без образования низкомолекулярных (<1.4 нм) соединений, а при инсоляции половина железа перешла в форму частиц >0.22 мкм.

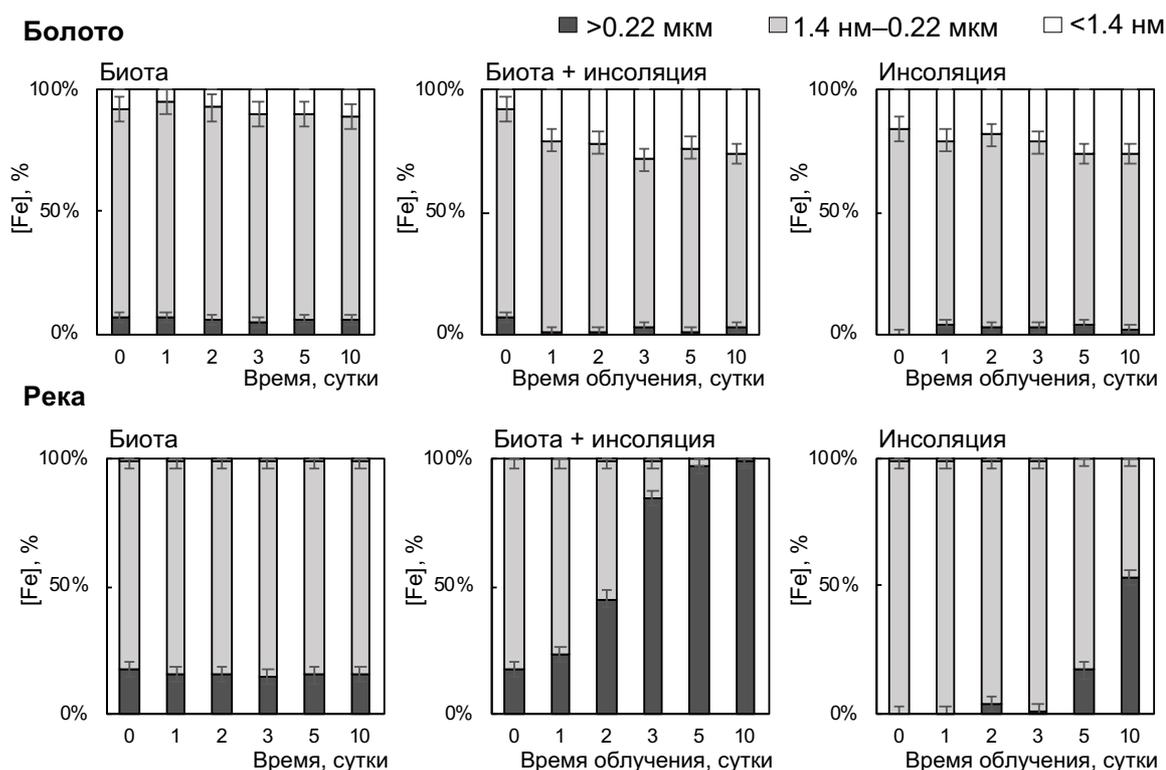


Рисунок 44. Изменение содержания Fe в различных размерных фракциях исследуемых проб болота и реки под влиянием биоты и инсоляции

Расчеты форм нахождения металлов в исследуемых водах показали, что до 98% железа в растворенной форме находится в виде комплексов с органическими веществами (по результатам физико-химического моделирования с использованием программы Visual MINTEQ), 80–83% которых представлены отрицательно заряженными соединениями (Таблица 8). Таким образом, до облучения высокая концентрация ГВ обеспечивала стабильные соединения Fe(III) с органическими лигандами в растворе, и лишь небольшая часть растворенного Fe(III) могла подвергаться процессу гидролиза.

Таблица 8. Растворенные формы железа в исследуемых водах болота и реки Сеньга до облучения

Образец	Болото			Река		
	Катионная	Анионная	Нейтральная	Катионная	Анионная	Нейтральная
%	5±2	83±7	12±5	6±2	80±6	14±4

В ходе эксперимента общее содержание Fe в фильтрате <0.22 мкм воды болота практически не менялось, при этом наблюдалось увеличение его концентрации в фильтрате <1.4 нм (Рисунок 45). Наибольшее увеличение содержания произошло в результате совместного

действия биоты и солнечного света: доля железа в фильтрате  $<1.4$  нм увеличилась в 3.4 раза. Возможно, интенсивность и время облучения не были достаточными для полного разрушения высокомолекулярных комплексов Fe-РОВ болотной воды, а происходило лишь уменьшение низкомолекулярного размера органических соединений, в том числе, с железом.

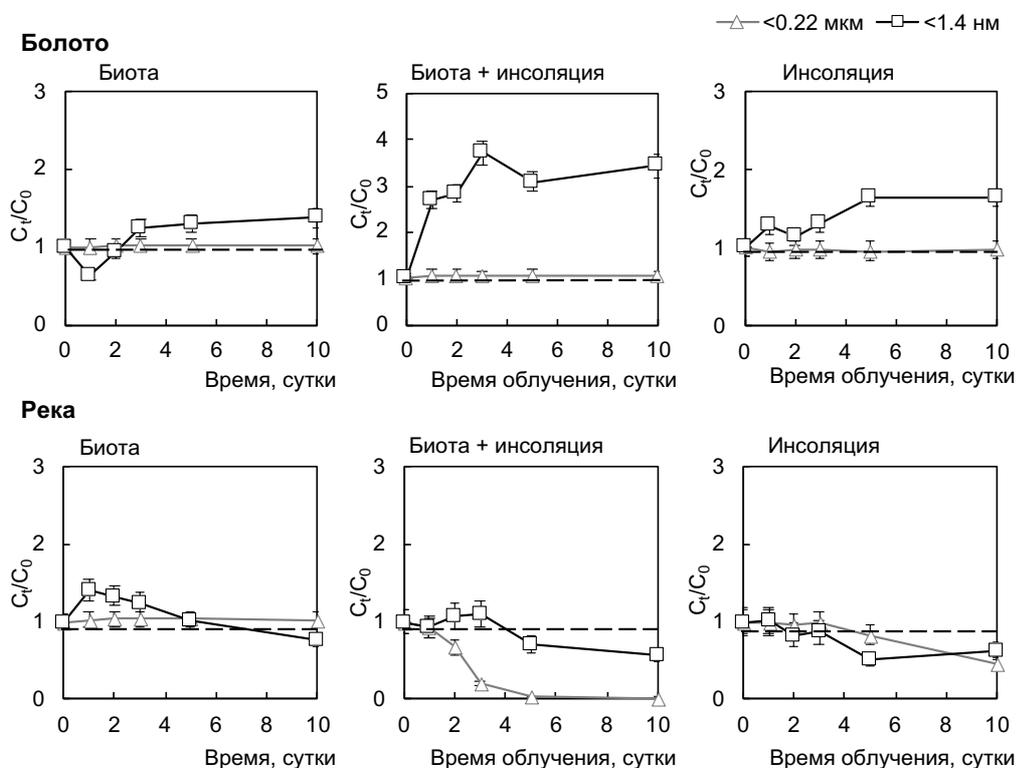


Рисунок 45. Изменение концентрации Fe в фильтратах  $<0.22$  мкм и  $<1.4$  нм исследуемых проб болота и реки ( $C_0$  и  $C_t$  – концентрации железа в начале эксперимента и в момент времени  $t$ , соответственно)

В воде реки формы нахождения железа практически не менялись в процессе биодеструкции, а в результате инсоляции произошло снижение содержания Fe во фракции  $<0.22$  мкм на 50%. Совместное действие этих процессов привело к коагуляции всего растворенного железа в форму соединений  $>0.22$  мкм после 10 дней инкубации. В данном случае, нейтральный pH речных вод способствует осаждению  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Увеличение концентрации низкомолекулярных ( $<1.4$  нм) соединений Fe на второй день эксперимента в речной воде с последующим ее снижением может указывать на ферментативное восстановление  $\text{Fe}(\text{III})$ – $\text{Fe}(\text{II})$  бактериями с последующим окислением  $\text{Fe}(\text{II})$  и выпадением окси(гидр)оксидов  $\text{Fe}(\text{III})$ . Такое восстановление с последующим окислением под воздействием солнечного света также могло иметь место, но оно происходило гораздо быстрее и поэтому не могло быть обнаружено в рамках временного интервала эксперимента. Под воздействием солнечного света в поверхностных водах происходит разрушение РОВ и фотохимическое

восстановление Fe(III), которое высвобождается из органических комплексов, до Fe(II), с последующим окислением до Fe(III) и гидролизом с последующей полимеризацией и осаждением частиц Fe(OH)<sub>3</sub>, как было показано в главе 3.1. Во всех экспериментах наблюдалось снижение содержания железа в ультрафильтрате (<1.4 нм) речной воды: доля низкомолекулярных соединений железа уменьшилась на 23%, 37% и 45% в вариантах с биотой, инсоляцией и при совместном действии солнечного света и биоты соответственно. Однако, эти изменения не превышали 5% от общего содержания Fe в растворенной форме.

В ходе эксперимента с водой болота концентрация металлов (Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb) в фильтрате <0.22 мкм практически не менялась (в пределах 10%) (Рисунок 46). Однако в ходе эксперимента увеличивалась концентрация металлов в фильтрате <1.4 нм.

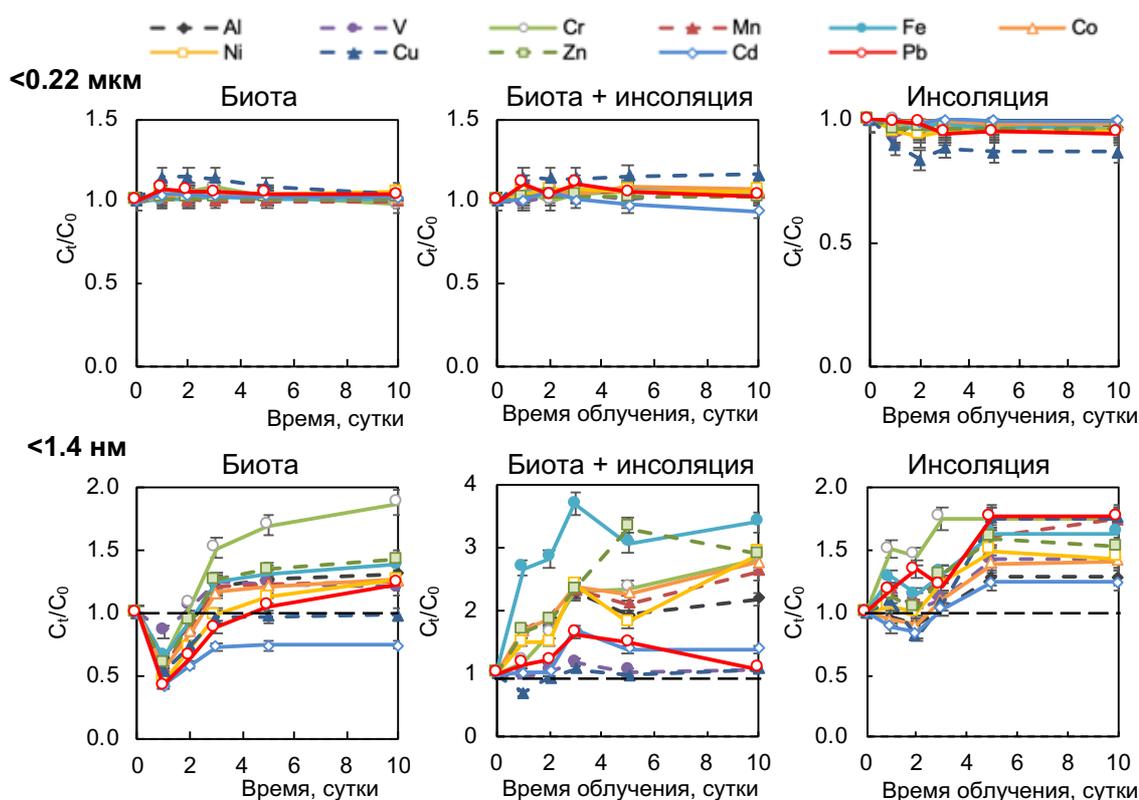


Рисунок 46. Изменение концентрации металлов в водах болота под влиянием биоты и инсоляции ( $C_0$  и  $C_t$  – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени  $t$ , соответственно)

Наибольшее изменение наблюдалось в результате совместного действия процессов фото- и биодеструкции в воде болота: содержание Zn, Co, Ni, Cr в фильтрате <1.4 нм увеличилось в 3 раза, Mn – в 2,6 раз, Al – в 2,2 раза. Такое увеличение концентраций элементов во фракции <1.4 нм при облучении солнечным светом может быть связано с разрушением высокомолекулярных комплексов металлов с ГВ и образованием более низкомолекулярных форм. Основные

изменения концентрации металлов в различных фракциях происходили в первые 3–5 суток, в период с 5 по 10 сутки значительных изменений содержания 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 РОВ и образования низкомолекулярных (<1.4 нм) органических комплексов этих металлов.

В речной воде в результате эксперимента по биодеструкции концентрация металлов в фильтрате <0.22 мкм почти не изменялась, за исключением Al, Pb, Mn, концентрация которых снизилась на 20-60%. В фильтрате <1.4 нм концентрация большинства металлов снижалась (Рисунок 47). В отличие от болотной воды, в пробе воды реки в результате облучения солнечным светом значительно снизились концентрации Zn, Cd, Pb, V, Al, Mn, Co и Cu в фильтрате <0.22 мкм. Максимальное снижение концентрации в фильтрате <0.22 мкм в речных водах произошло в результате одновременного действия процессов фото- и биодеструкции. Так, на 80% снизилась концентрация растворенных форм Zn и Cd, на 60–70% – Pb, V, Al, на 44% – Mn, на 31% – Co, на 24% – Cu (Рисунок 47).

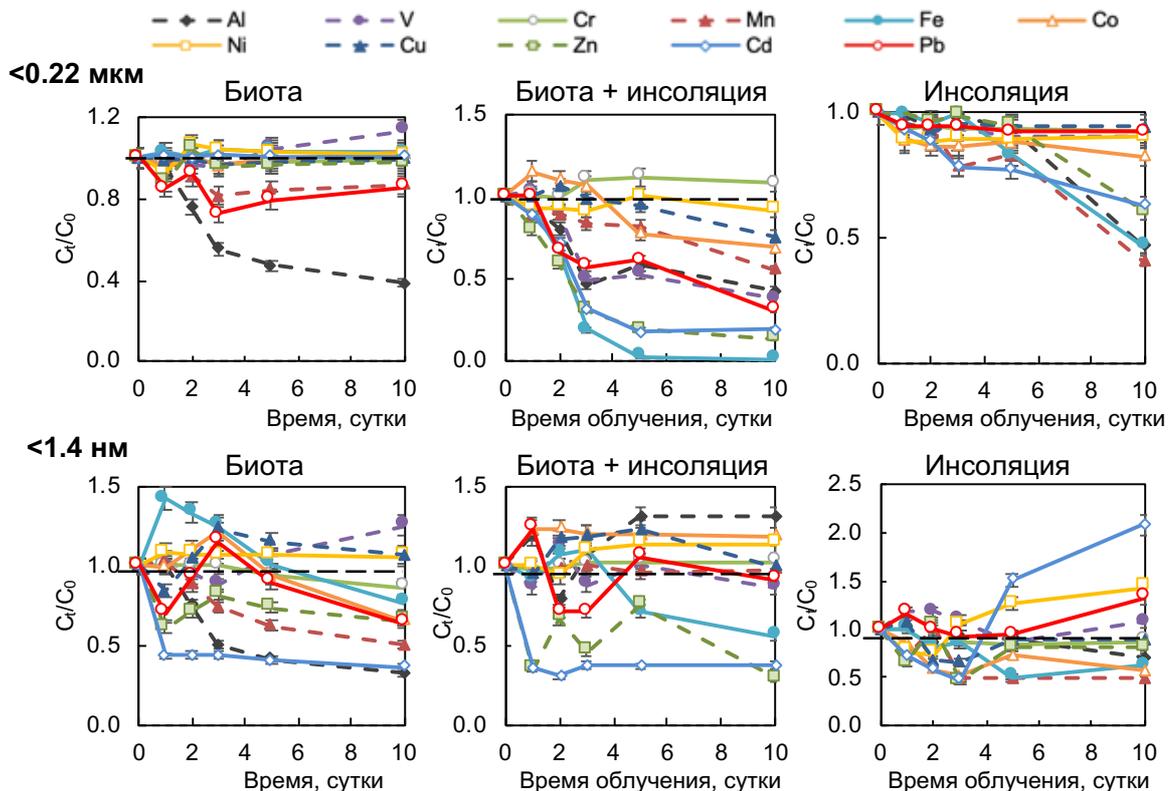


Рисунок 47. Изменение концентрации металлов в водах реки под влиянием биоты и инсоляции ( $C_0$  и  $C_t$  – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени  $t$ , соответственно)

После фотолитического разложения Fe(III)–ОВ комплексов в речной воде, коллоидные гидроксиды Fe были дестабилизированы и коагулировали в виде аморфных частиц большего размера. Другие микроэлементы либо соосаждались, либо адсорбировались на поверхности вновь образованных частиц, становясь недоступными для образования низкомолекулярных комплексов <1.4 нм с фотолитически образованными органическими лигандами. Таким образом, снижение концентрации металлов в речной воде связано с их удалением из раствора через образование крупных (>0.22 мкм) органо-минеральных частиц, что делает их менее биодоступными. Соосаждение металлов с гидроксидами Fe(III) происходило как в виде частиц (0.22–100 мкм), так и в коллоидной (1.4 нм–0.22 мкм) форме.

Термодинамические расчеты в программе Visual MINTEQ (модель SHM) показали высокую степень комплексообразования металлов с РОВ (Рисунок 48).

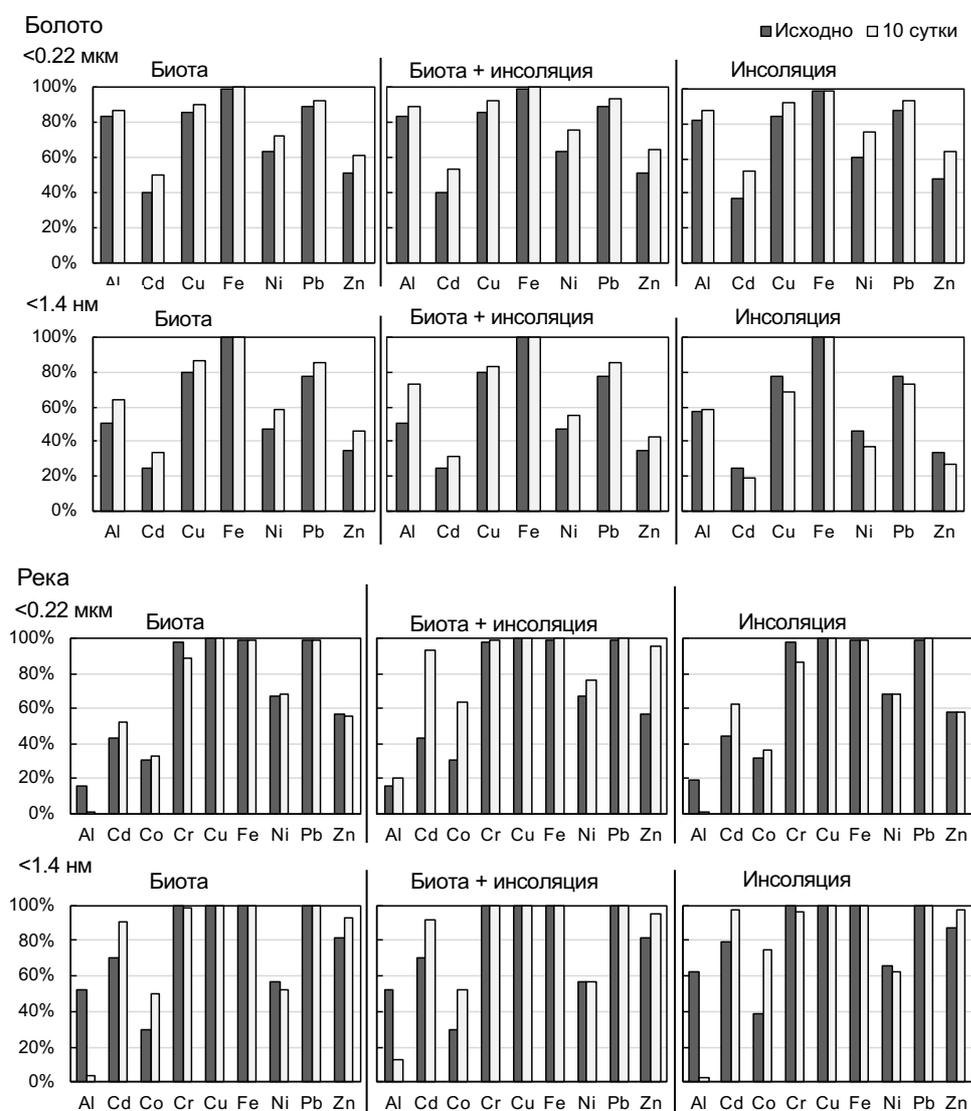


Рисунок 48. Доля металла, связанного с органическим веществом, от общего содержания во фракции <0.22 мкм и <1.4 нм в пробах болотной и речной воды до и после облучения, рассчитанная с использованием программы Visual MINTEQ

Такие металлы, как  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в болотной воде ( $<0.22$  мкм) находились в основном в форме комплексов с РОВ. Наибольшая степень комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с органическими лигандами наблюдалась в речной воде ( $> 50\%$  органических комплексов). Снижение степени комплексообразования Al с РОВ в речной воде может отражать гидролиз  $\text{Al}^{3+}$ , который усиливается при pH выше 7, что приводит к образованию нерастворимых окси(гидр)оксидов (Приложение 13).

Заметим, однако, что модель vMinteq не смогла учесть динамические (необратимые) процессы сосаждения металла с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который был доминирующим механизмом, контролирующим поведение растворенного металла в эксперименте с речной водой.

Таким образом, в результате фото- и биодеструкции во всех исследуемых водах происходило одновременное разрушение РОВ (до низкомолекулярных соединений или минерализации) и коагуляция с образованием органических и неорганических соединений размера  $>0.22$  мкм (Рисунок 49). В то же время наблюдались значительные изменения в формах нахождения Fe, Al и других металлов в водном растворе, причем наибольшие преобразования происходили при одновременном действии нативного микробного комплекса и солнечного света. Фотохимическое окисление соединений Fe/Al – РОВ привело к образованию и коагуляции гидроксидов Fe и Al и сосаждению некоторых других металлов. Кроме того, под воздействием биотических процессов и солнечной радиации происходило образование низкомолекулярных органических комплексов металлов  $<1.4$  нм.

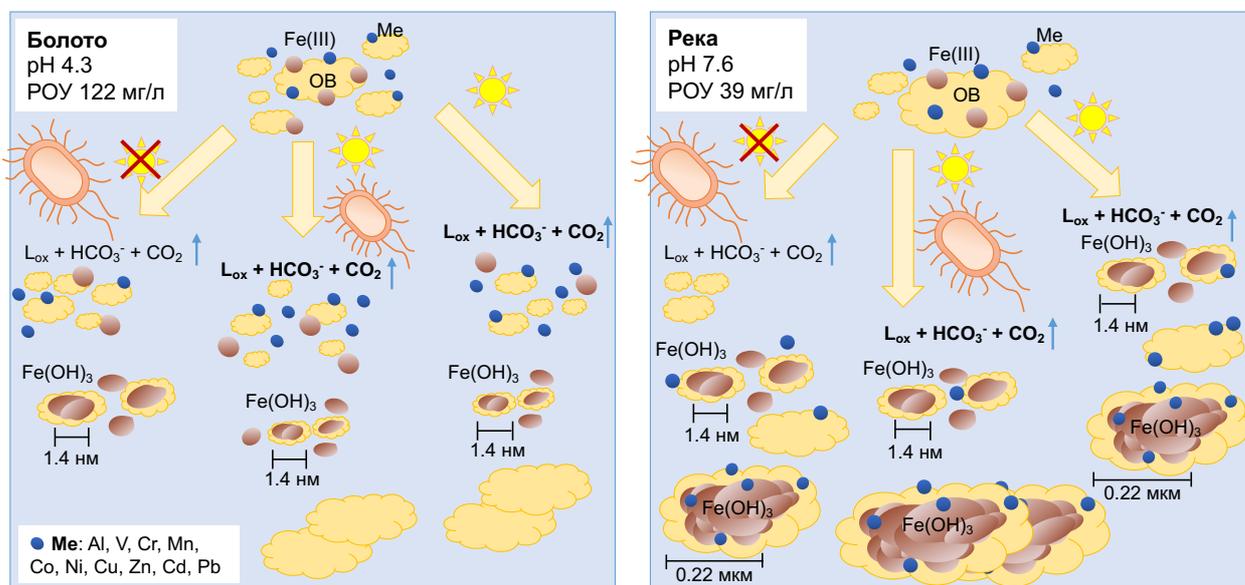


Рисунок 49. Схема процессов, происходящих при биодеструкции, фото- и биодеструкции и только фотодеструкции вод болота и реки

Различия в трансформации низкомолекулярных (<1.4 нм), коллоидных (1.4 нм–0.22 мкм) и крупных (>0.22 мкм) соединений болотной и речной вод под воздействием солнечного света и биоты могут быть связаны с различными исходными характеристиками, такими как значения рН, количество комплексообразующих лигандов, исходные формы нахождения металлов, размеры и стехиометрия органо-минеральных соединений, которые уже подверглись воздействию этих внешних факторов до отбора проб. Применение полученных результатов к болотно-лесным водным экосистемам бореальной зоны требует точного знания типа поверхностных вод, их кислотности, концентрации органического вещества и растворенного Fe.

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,  $\text{CO}_2$  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 литературы

- 1) Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
- 2) Асеев А. А., Веденская Н. Э. Развитие рельефа Мещерской низменности. М.: Издательство АН СССР, 1962. 122 с.
- 3) Бингам Ф.Т., Коста М., Эйхенбергер. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов (Перевод с англ., ред. Х. Зигеля, А. Зигель). М.: Мир, 2000. 368 с.
- 4) Брок Т. Мембранная фильтрация: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 464 с.
- 5) Водяницкий Ю.Н. Плеханова И.О. Биогеохимия тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах (аналитический обзор) // Почвоведение. 2014. № 3. С. 273–282.
- 6) Голиков С.Н., Саноцкий И.В., Тиунов Л.А. Общие механизмы токсического действия. Л.: Медицина, 1986. 279 с.
- 7) Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
- 8) Гордеев В.В., Шевченко В.П., Коробов В.Б., Коченкова А.И., Стародымова Д.П., Белоруков С.К., Лохов А.С., Яковлев А.Е., Чульцова А.Л., Золотых Е.О., Лобковский Л.И. Концентрации химических элементов в воде и взвеси реки Северная Двина и их годовой валовый сток в Белое море // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 500. № 1. С. 95–102.
- 9) ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М., 2012 32 с.
- 10) ГОСТ 31957-2012. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. М., 2012. 24 с.
- 11) Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. 165 с.
- 12) Давыдова О.А. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах. Ульяновск: УлГТУ, 2014. 167 с.
- 13) Давыдова О.А., Коровина Е.В., Ваганова Е.С., Гусева И.Т., Красун Б.А., Исаева М.А., Марцева Т.Ю., Мулюкова В.В., Климов Е.С., Бузаева М.В. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах // Вестн. ЮУрГУ. Химия. 2016. Т. 8. № 2. С. 40–50.
- 14) Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
- 15) Дроздова О. Ю., Анохина Н. А., Демин В. В., Лапицкий С. А. Экспериментальное исследование процесса фотодеструкции органических соединений природных вод // Вестник Московского Университета. 2018а. № 4. С. 75–79.

- 16) Дроздова О. Ю., Ненюкова А. И., Лапицкий С. А. Формы металлов в водах реки Малая Сеньга (Владимирская область) // IX Сибирская Конференция Молодых Ученых по Наукам о Земле. Новосибирск, 2018б. С. 192–194.
- 17) Жулидов А.В. Физико-химическое и химическое состояние металлов в природных водах: токсичность для пресноводных организмов // Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы. Л.: Гидрометеиздат, 1988. С. 78–82.
- 18) Застрожных А. С., Шкатова В. К., Минина Е. А., Тарноградский В. Д., Астахов В. И., Гусев Е. А. Пояснительная записка к Карте четвертичных образований РФ. Масштаб 1:2 500 000. Санкт-Петербург, 2010.
- 19) Иванникова Л. А. Применение абсорбционного метода для определения естественного потока CO<sub>2</sub> из почвы // Почвоведение. 1992. № 6. С. 133–139.
- 20) Кутинов Ю.Г., Минеев А.Л., Полякова Е.В., Чистова З.Б. Выбор базовой цифровой модели рельефа (ЦМР) равнинных территорий Севера Евразии и её подготовка для геологического районирования (на примере Архангельской области). Пенза: Социосфера, 2019. 177 с.
- 21) Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.
- 22) Линник Р. П., Линник П. Н., Запорожец О. А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 4–26.
- 23) Липатникова О.А. Формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Вышневолоцкого водохранилища // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 46–54.
- 24) Моисеенко Т.И. Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения // Геохимия. 2019. Т. 64. № 7. С. 675–688.
- 25) Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Дину М.И. Распределение форм металлов и оценка их биодоступности в водах суши Арктического региона (предложения к нормативам качества вод) // Геохимия. 2021. Т. 66. № 7. С. 630–645.
- 26) Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.
- 27) Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ// Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 16–27.
- 28) Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
- 29) Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд. МГУ, 1974. 333 с.
- 30) Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Кадмий // Экология. Серия

аналитических обзоров мировой литературы. Вып. 99. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2012. 110 с.

31) Савенко А. В., Покровский О. С. Распределение растворенных веществ в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории Карского моря и его межгодовая изменчивость // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1175–1186.

32) Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С. Новые данные по содержанию растворенных микроэлементов в водах рек российской Арктики // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 491. № 2. С. 82–88.

33) Савенко В.С. Геохимия мирового речного стока твердых веществ // Процессы в геосредах. 2020. № 1(23). С. 617–625.

34) Сидоренко А. В. Гидрогеология СССР. Т. 1. Московская и смежные области. М.: Недра, 1966.

35) Тихонов В. В., Якушев А. В., Завгородняя Ю. А., Бызов Б. А., Демин В. В. Действие гуминовых кислот на рост бактерий // Почвоведение. 2010. № 3. С. 333–341.

36) Фрумин Г.Т. Экологическая токсикология. СПб.: Изд-во: РГГМУ, 2013. 179 с.

37) Якушевская И. В. Микроэлементы в природных ландшафтах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. 99 с.

38) Aeschbacher M., Graf C., Schwarzenbach R. P., Sander M. Antioxidant properties of humic substances // Environmental Science & Technology. 2012. V. 46. P. 4916–4925.

39) Ala-aho P., Soulsby C., Pokrovsky O. S., Kirpotin S. N., Karlsson J., Serikova S., Manasypov R., Lim A., Krickov I., Kolesnichenko L. G., Laudon H., Tetzlaff D. Permafrost and lakes control river isotope composition across a boreal Arctic transect in the Western Siberian lowlands // Environmental Research Letters. 2018a. V. 13. №3. Art № 034028.

40) Ala-aho P., Soulsby C., Pokrovsky O. S., Kirpotin S. N., Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S. N., Manasypov R. M., Loiko S., Tetzlaff D. Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape // J Hydrol. 2018b. V. 556. P. 279–293.

41) Algesten G., Sobek S., Bergström A. K., Ågren A. M., Tranvik L. J., Jansson M. (2004). Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone // Global Change Biology. 2004. V. 10. № 1. P. 141–147.

42) Allard B., Borén H., Pettersson C., Zhang G. Degradation of humic substances by UV irradiation // Environment International. 1994. V. 20. № 1. P. 97–101.

- 43) Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. In Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, USEPA. Athens, Georgia: U.S. EPA, 1991.
- 44) Amado A. M., Cotner J. B., Cory R. M., Edhlund B. L., McNeill K. (2015). Disentangling the interactions between photochemical and bacterial degradation of dissolved organic matter: amino acids play a central role // *Microbial Ecology*. 2015. V. 69. № 3. P. 554–566.
- 45) Amon R. M. W., Benner R. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. V. 60. № 10. P. 1783–1792.
- 46) Andersson M. G. I., Catalán N., Rahman Z., Tranvik L. J., Lindström E. S. Effects of sterilization on dissolved organic carbon (DOC) composition and bacterial utilization of DOC from lakes // *Aquatic Microbial Ecology*. 2018. V. 82. № 2. P. 199–208.
- 47) Anesio A. M., Granéli W., Aiken G. R., Kieber D. J., Mopper K. Effect of humic substance photodegradation on bacterial growth and respiration in lake water // *Applied and Environmental Microbiology*. 2005. V. 71. № 10. P. 6267–6275.
- 48) Arbestain M. C., Barreal M. E., Mourenza C., Álvarez E., Kidd P., Macías F. Rhizosphere Chemistry in Acid Forest Soils That Differ in Their Degree of Al-Saturation of Organic Matter // *Soil Science*. 2003. V. 168. № 4. P. 267–279.
- 49) Archer A. D., Singer P. C. An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database // *American Water Works Association*. 2006. V. 98. № 7. P. 110–123.
- 50) Arnosti C., Durkin S., Jeffrey W. H. Patterns of extracellular enzyme activities among pelagic marine microbial communities: Implications for cycling of dissolved organic carbon // *Aquatic Microbial Ecology*. 2005. V. 38. № 2. P. 135–145.
- 51) Bacilieri F., Vähätalo A. V., Carena L., Wang M., Gao P., Minella M., Vione D. Wavelength trends of photoproduction of reactive transient species by chromophoric dissolved organic matter (CDOM), under steady-state polychromatic irradiation // *Chemosphere*. 2022. V. 306.
- 52) Backlund P. Degradation of aquatic humic material by ultraviolet light // *Chemosphere*. 1992. V. 25. P. 1869–1878.
- 53) Bi Sh., Yang X., Zhang F., Wang X., Zou G. (2001). Analytical methodologies for aluminium speciation in environmental and biological samples – a review // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 2001. V. 370. P. 984–996.
- 54) Bloomfield C., Sanders J. R. The complexing of copper by humified organic matter from laboratory preparations, soil and peat // *Journal of Soil Science*. 1977. V. 28. № 3. P. 435–444.

- 55) Bodrato M., Vione D. APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): A free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters // *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. 2014. V. 16. № 3. P. 732–740.
- 56) Boreen A. L., Arnold W. A., McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review // *Aquatic Sciences*. 2003. V. 65. P. 320–341.
- 57) Bose P., Reckhow D. A. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation // *Water Research*. 2007. V. 41. № 7. P. 1516–1524.
- 58) Bowen J. C., Kaplan L. A., Cory R. M. Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams // *Limnology and Oceanography*. 2020. V. 65. № 1. P. 13–26.
- 59) Bresnahan W. T., Grant C. L., Weber J. H. Stability Constants for the Complexation of Copper(II) Ions with Water and Soil Fulvic Acids Measured by an Ion Selective Electrode // *Analytical Chemistry*. 1978. V. 50. № 12. P. 1675–1679.
- 60) Bruyère V. I. E., Garcia Rodenas L. A., Morando P. J., Blesa M. A. Reduction of vanadium(V) by oxalic acid in aqueous acid solutions // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2001. V. 24. P. 3593–3597.
- 61) Chupakova A. A., Chupakov A. V., Neverova N. V., Shirokova L. S., Pokrovsky O. S. Photodegradation of river dissolved organic matter and trace metals in the largest European Arctic estuary // *Science of the Total Environment*. 2018. № 622–623. P. 1343–1352.
- 62) Cleveland C. C., Neff J. C., Townsend A. R., Hood E. Composition, dynamics, and fate of leached dissolved organic matter in terrestrial ecosystems: Results from a decomposition experiment // *Ecosystems*. 2004. V. 7. № 3. P. 275–285.
- 63) Corin N., Backlund P., Kulovaara M. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters // *Chemosphere*. 1996. V. 33. № 2. P. 245–255.
- 64) Cornell P. M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses* (2nd ed.). Weinheim: Wiley-VCH. 1996. 703 p.
- 65) Cory R. M., Crump B. C., Dobkowski J. A., Kling G. W. Surface exposure to sunlight stimulates CO<sub>2</sub> release from permafrost soil carbon in the Arctic // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013. V. 110. № 9. P. 3429–3434.
- 66) Cory R. M., Harrold K. H., Neilson B. T., Kling G. W. Controls on dissolved organic matter (DOM) degradation in a headwater stream: The influence of photochemical and hydrological conditions in determining light-limitation or substrate-limitation of photo-degradation // *Biogeosciences*. 2015. V. 12. № 22. P. 6669–6685.

- 67) Cory R. M., Kling G. W. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum // *Limnology And Oceanography Letters*. 2018. V. 3. № 3. P. 102–116.
- 68) Cory R. M., McKnight D. M., Chin Y. P., Miller P., Jaros C. L. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2007. V. 112. № 4. P. 1–14.
- 69) Cory R. M., Ward C. P., Crump B. C., Kling G. W. Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters // *Science*. 2014. V. 345. № 6199. P. 925–928.
- 70) Davis J. A., Leckie J. O. Effect of Adsorbed Complexing Ligands on Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides // *Environmental Science and Technology*. 1978. V. 12. № 12. P. 1309–1315.
- 71) Dittmar T., Hertkorn N., Kattner G., Lara R. J. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans // *Global Biogeochemical Cycles*. 2006. V. 20. № 1. P. 1–7.
- 72) 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. V. 250.
- 73) Drozdova O. Yu., Ilina S. M., Lapitskiy S. A. Transformation of dissolved organic matter in the continuum soil water – bog – stream and terminal lake of a boreal watershed (Northern Karelia). In O. S. Pokrovsky and L. S. Shirokova (Eds.), *Dissolved Organic Matter (DOM): Properties, Applications and Behavior*. 2017a. P. 115–133.
- 74) Drozdova O. Yu., Karpukhin M. M., Dumtsev S. V., Lapitskiy S. A. The forms of metals in the water and bottom sediments of the Malaya Sen'ga river (Vladimir oblast) // *Moscow University Geology Bulletin*. 2021. V. 76. № 3. P. 336–342.
- 75) Drozdova O. Yu., Lapitskiy S. A., Viers J. Soil organic matter: Carbon stock, distribution and the pathways of organic matter transport from soils to the streams. In O. S. Pokrovsky and L. S. Shirokova (Eds.), *Dissolved Organic Matter (DOM): Properties, Applications and Behavior*. United States New York: Nova Science Publishers, Inc., 2017b. P. 1–19.
- 76) El-Naggar A., Ahmed N., Mosa A., Niazi N. K., Yousaf B., Sharma A., Sarkar B., Cai Y., Chang S. X. Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 419.
- 77) Farjalla V. F., Azevedo D. A., Esteves F. A., Bozelli R. L., Roland F., Enrich-Prast A. Influence of hydrological pulse on bacterial growth and DOC uptake in a clear-water Amazonian lake // *Microbial Ecology*. 2006. V. 52. № 2. P. 334–344.
- 78) Fendorf S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters // *Geoderma*. 1995. V. 67. № 1–2. P. 55-71.

- 79) Florence T. M. Trace metal species in fresh waters // *Water Research*. 1977. V. 11. № 8. P. 681–687.
- 80) Frey H. E., Pollard E. C. Ionizing radiation and bacteria: nature of the effect of irradiated medium // *Radiation Research*. 1966. V. 28. № 3. P. 668–676.
- 81) Frimmel F. H. Photochemical aspects related to humic substances // *Environment International*. 1994. V. 20. № 3. P. 373–385.
- 82) Gadde R. R., Laitinen H. A. Studies of heavy-metal sorption by hydrous oxides // *Analytical Chemistry*. 1974. V. 46. № 13. P. 2022–2026.
- 83) Garg S., Ito H., Rose A. L., Waite T. D. Mechanism and kinetics of dark iron redox transformations in previously photolyzed acidic natural organic matter solutions // *Environmental Science and Technology*. 2013a. V. 47. № 4. P. 1861–1869.
- 84) Garg S., Jiang C., Miller C. J., Rose A. L., Waite T. D. Iron redox transformations in continuously photolyzed acidic solutions containing natural organic matter: Kinetic and mechanistic insights // *Environmental Science and Technology*. 2013b. V. 47. № 16. P. 9190–9197.
- 85) Garg S., Jiang C., Waite D. T. Mechanistic insights into iron redox transformations in the presence of natural organic matter: Impact of pH and light // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 165. P. 14–34.
- 86) Gerber G. B., Léonard A., Hantson P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds // *Critical Reviews in Oncology/Hematology*. 2002. V. 42. № 1. P. 25–34.
- 87) Goldberg S., Forster H. S., Godfrey C. L. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils // *Soil Science*. 1996. V. 60. P. 425–432.
- 88) Gonnelli C., Renella G. Chromium and Nickel. In B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution*, 2013. P. 313–333.
- 89) Goslan E. H., Gurses F., Banks J., Parsons S. A. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes // *Chemosphere*. 2006. V. 65. № 7. P. 1113–1119.
- 90) Gu Y., Lensu A., Perämäki S., Ojala A., Vähätalo A. V. Iron and pH Regulating the Photochemical Mineralization of Dissolved Organic Carbon // *ACS Omega*. 2017. V. 2. № 5. P. 1905–1914.
- 91) Gustafsson J. P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite // *Chemical Geology*. 2003. V. 200. № 1–2. P. 105–115.
- 92) Gustafsson J. P. Vanadium geochemistry in the biogeosphere –speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity // *Applied Geochemistry*. 2019. V. 102. P. 1–25.
- 93) Gustafsson J. P. Visual MINTEQ Ver, 3.1. 2013. URL: <https://vminteq.lwr.kth.se>

- 94) Han L., Suna K., Keiluweit M., Yang Y., Jin J., Sun H., Wu F., Xing B. Mobilization of ferrihydrite-associated organic carbon during Fe reduction: Adsorption versus coprecipitation // *Chemical Geology*. 2018. V. 503. P. 61–68.
- 95) Hansell D. A., Carlson C. A., Repeta D. J., Schlitzer R. Dissolved organic matter in the ocean a controversy stimulates new insights // *Oceanography*. 2009. V. 22. № 4. P. 202–211.
- 96) Hansell D. A., Kadko D., Bates N. R. Degradation of Terrigenous Dissolved Organic Carbon in the Western Arctic Ocean // *Science*. 2004. V. 304. № 5672. P. 858–861.
- 97) Hansen A. M., Kraus T. E. C., Pellerin B. A., Fleck J. A., Downing B. D., Bergamaschi B. A. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation // *Limnology and Oceanography*. 2016. V. 61. № 3. P. 1015–1032.
- 98) Hedges J. I., Keil R. G., Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean // *Organic Geochemistry*. 1997. V. 27. № 5–6. P. 195–212.
- 99) Helms J. R., Mao J., Schmidt-Rohr K., Abdulla H. A. N., Mopper K. M. Photochemical flocculation of terrestrial dissolved organic matter and iron // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 121. P. 398–413.
- 100) Helms J., Stubbins A., Ritchie J. D., Minor E. C., Kieber D. J., Mopper K. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter // *Limnology and Oceanography*. 2008. V. 53. № 3. P. 955–969.
- 101) Hernes P. J., Benner R. Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments // *Journal of Geophysical Research*. 2003. V. 108. P. 3291–3299.
- 102) Hertkorn N., Frommberger M., Witt M., Koch B. P., Schmitt-Kopplin P., Perdue E. M. Natural organic matter and the event horizon of mass spectrometry // *Analytical Chemistry*. 2008. V. 80. № 23. P. 8908–8919.
- 103) Hong S., Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes // *Journal of Membrane Science*. 1997. V. 132. № 2. P. 159–181.
- 104) Hu B., Wang P., Wang C., Bao T. Photogeochemistry of particulate organic matter in aquatic systems: A review // *Science of the Total Environment*. 2022. V. 806. Part 3.
- 105) Hudson N., Baker A., Reynolds D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters: A review // *River Research and Applications*. 2007. V. 23. P. 631–649.
- 106) Hunting E. R., White C. M., Gemert M. van, Mes D., Stam E., Harm van H. G., Kraak M. H. S., Admiraal W. UV radiation and organic matter composition shape bacterial functional diversity in sediments // *Frontiers in Microbiology*. 2013. V. 4. P. 1–5.

- 107) Ide J., Ohashi M., Takahashi K., Sugiyama Y., Piirainen S., Kortelainen P., Fujitake N., Yamase K., Ohte N., Moritani M., Hara M., Finér L. Spatial variations in the molecular diversity of dissolved organic matter in water moving through a boreal forest in eastern Finland // *Scientific Reports*. 2017. V. 7.
- 108) Ilina S. M., Drozdova O. Yu., Lapitskiy S. A., Alekhin Y. V., Demin V. V., Zavgorodnyaya Yu. A., Shirokova L. S., Viers J., Pokrovsky O. S. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed // *Organic Geochemistry*. 2014. V. 66. P. 14–24.
- 109) Ilina S. M., Lapitskiy S. A., Alekhin Y. V., Viers J., Benedetti M. F., Pokrovsky O. S. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a subarctic watershed // *Aquatic Geochemistry*. 2016. V. 22. № 1. P. 65–95.
- 110) Jackson K. S., Jonasson I. R., Skippen G. B. The nature of metals-sediment-water interactions in freshwater bodies, with emphasis on the role of organic matter // *Earth Science Reviews*. 1978. V. 14. № 2. P. 97–146.
- 111) Jackson T. A., Kipphut G., Hesslein R. H., Schindler D. W. Experimental Study of Trace Metal Chemistry in Soft-Water Lakes at Different pH Levels // *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 1980. V. 37. № 3. P. 387–402.
- 112) Jardim W. F., Campos M. L. A. M. Photodegradation of some naturally occurring organic compounds and their metal complexes // *The Science of the Total Environment*. 1988. V. 75. P. 243–248.
- 113) Jiao N., Herndl G. J., Hansell D. A., Benner R., Kattner G., Wilhelm S. W., Kirchman D. L., Weinbauer M. G., Luo T., Chen F., Azam F. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean // *Nature Reviews Microbiology*. 2010. V. 8. № 8. P. 593–599.
- 114) Kabata-Pendias A. *Trace Elements in Soils and Plants* (4th Edition). Boca Raton: CRC Press. 2010. 548 p.
- 115) Kashmiri Z. N., Mankar S. A. Free radicals and oxidative stress in bacteria // *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*. 2014. V. 3. № 9. P. 34–40.
- 116) Kinraide T. B. Identity of the rhizotoxic aluminium species // *Plant and Soil*. 1991. V. 134. № 1. P. 167–178.
- 117) Kitidis Vassilis. *CDOM dynamics and photoammonification in the marine environment*. University of Newcastle. 2002. 182 p.

- 118) Koch B. P., Witt M., Engbrodt R., Dittmar T., Kattner G. Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. № 13. P. 3299–3308.
- 119) Koehler B., Broman E., Tranvik L. J. Apparent quantum yield of photochemical dissolved organic carbon mineralization in lakes // *Limnology and Oceanography*. 2016. V. 61. № 6. P. 2207–2221.
- 120) Koenings J. P., Hooper F. F. The influence of colloidal organic matter on iron and iron-phosphorus in an acid bog lake // *Limnology*. 2011. V. 21. № 5. P. 684–696.
- 121) Kopáček J., Marešová M., Norton S. A., Porcal P., Veselý J. Photochemical source of metals for sediments // *Environmental Science and Technology*. 2006. V. 40. № 14. P. 4455–4459.
- 122) Kothawala D. N., Ji X., Laudon H., Ågren A. M., Futter M. N., Köhler S. J., Tranvik L. J. The relative influence of land cover, hydrology, and in-stream processing on the composition of dissolved organic matter in boreal streams // *Journal of Geophysical Research G: Biogeosciences*. 2015. V. 120. № 8. P. 1491–1505.
- 123) Lalonde K., Mucci A., Ouellet A., Gélinas Y. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron // *Nature*. 2012. V. 483. № 7388. P. 198–200.
- 124) Lapiere J.-F., del Giorgio P. A. Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks // *Biogeosciences*. 2014. V. 11. № 20. P. 5969–5985.
- 125) Lavonen E. E., Kothawala D. N., Tranvik L. J., Gonsior M., Schmitt-Kopplin P., Köhler S. J. Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production // *Water Research*. 2015. V. 85. P. 286–294.
- 126) Linnik P. N., Zhezherya V. A. Aluminum in surface water of Ukraine: Concentrations, migration forms, distribution among abiotic components // *Water Resources*. 2013. V. 40. № 2. P. 157–169.
- 127) Lu X. Q., Johnson W. D., Hook J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and 51V NMR study // *Environmental Science and Technology*. 1998. V. 32. № 15. P. 2257–2263.
- 128) Madsen-Østerbye M., Kragh T., Pedersen O., Sand-Jensen K. Coupled UV-exposure and microbial decomposition improves measures of organic matter degradation and light models in humic lake // *Ecological Engineering*. 2018. V. 118. P. 191–200.
- 129) Mantoura R. F. C., Dickson A., Riley J. P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*. 1978. V. 6. № 4. P. 387–408.
- 130) Massicotte P., Asmala E., Stedmon C. A., Markager S. Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 609. P. 180–191.

- 131) Mazoyer F., Laurion I., Rautio M. The dominant role of sunlight in degrading winter dissolved organic matter from a thermokarst lake in a subarctic peatland // *Biogeosciences*. 2022. V. 19. № 17. P. 3959–3977.
- 132) Meng F., Huang G., Yang X., Li Z., Li J., Cao J., Wang Zh., Sun L. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers // *Water Research*. 2013. V. 47. № 14. P. 5027–5039.
- 133) Moore J. W., Ramamoorthy S. *Heavy Metals in Natural Waters*. New York: Springer-Verlag. 1984. 279 p.
- 134) Moran M. A., Zepp R. G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter // *Limnology and Oceanography*. 1997. V. 42. № 6. P. 1307–1316.
- 135) Morel F. M. M., Kustka A. B., Shaked Y. The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton // *Limnology and Oceanography*. 2008. V. 53. № 1. P. 400–404.
- 136) Mostofa K. M. G., Sakugawa H. Simultaneous photoinduced generation of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in rivers: An indicator for photo-Fenton reaction // *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2016. V. 47. P. 34–38.
- 137) Mostofa K. M. G., Wu F., Liu C.-Q., Vione D., Yoshioka T., Sakugawa H., Tanoue E. Photochemical, microbial and metal complexation behavior of fluorescent dissolved organic matter in the aquatic environments // *Geochemical Journal*. 2011. V. 45. № 3. P. 235–254.
- 138) Mu C. C., Zhang T. J., Zhao Q., Guo H., Zhong W., Su H., Wu Q. B. Soil organic carbon stabilization by iron in permafrost regions of the Qinghai-Tibet Plateau // *Geophysical Research Letters*. 2016. V. 43. № 19. P. 286–294.
- 139) Muysen B. T. A., Brix K. V., DeForest D. K., Janssen C. R. Nickel essentiality and homeostasis in aquatic organisms // *Environmental Reviews*. 2004. V. 12. № 2. P. 113–131.
- 140) Namieśnik J., Rabajczyk A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments // *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2010a. V. 22. № 1. P. 1–24.
- 141) Namieśnik J., Rabajczyk A. The speciation of aluminum in environmental samples // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2010b. V. 40. № 2. P. 68–88.
- 142) Nanja A.F., Focke W.W., Musee N. Aggregation and Dissolution of Aluminium Oxide and Copper Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrixes // *SN Applied Sciences*. 2020. V. 2. № 1164. P. 1–16.
- 143) Nevin K. P., Lovley D. R. Mechanisms for accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geothrix fermentans* // *Applied and Environmental Microbiology*. 2002. V. 68. № 5. P. 2294–2299.

- 144) Oleinikova O. V., Drozdova O. Yu., Lapitskiy S. A., Demin V. V., Bychkov A. Yu., Pokrovsky O. S. Dissolved organic matter degradation by sunlight coagulates organo-mineral colloids and produces low-molecular weight fraction of metals in boreal humic waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. V. 211. P. 97–114.
- 145) Orsetti S., Andrade E. M., Molina F. V. Modeling ion binding to humic substances: Elastic polyelectrolyte network model // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 5. P. 3134–3144.
- 146) Page S. E., Kling G. W., Sander M., Harrold K. H., Logan J. R., McNeill K., Cory R. M. Dark formation of hydroxyl radical supports high rates of dissolved organic matter oxidation in arctic soil and surface waters // *Environmental Science & Technology*. 2013. V. 47. № 22. P. 12860–12867.
- 147) Peacock M., Evans C. D., Fenner N., Freeman C., Gough R., Jones T. G., Lebron I. UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: Considerations on wavelength and absorbance degradation // *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. 2014. V. 16. № 6. P. 1445–1461.
- 148) Pearson G. F., Greenway G. M. Recent developments in manganese speciation // *Trends in Analytical Chemistry*. 2005. V. 24. № 9. P. 803–809.
- 149) Pettine M., Millero F. J. Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide // *Limnology and Oceanography*. 1990. V. 35. № 3. P. 730–736.
- 150) Philippe A., Schaumann G.E. Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review// *Environmental Science & Technology*. 2014. V. 48. № 16. P. 8946–8962.
- 151) Pokrovsky O. S., Manasypov R. M., Loiko S. V., Shirokova L. S. Organic and organo-mineral colloids in discontinuous permafrost zone // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 188. P. 1–20.
- 152) Pokrovsky O. S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chemical Geology*. 2002. V. 190. № 1–4. P. 141–179.
- 153) Pokrovsky O. S., Schott J., Dupré B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. № 13. P. 3239–3260.
- 154) Pokrovsky O. S., Shirokova L. S., Zabelina S. A., Vorobieva T. Y., Moreva O. Y., Klimov S. I., Chupakov A. V., Shorina N. V., Kokryatskaya N. M., Audry S., Viers J., Zoutien C., Freydisier R. Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lake: Control of organic matter and iron colloids // *Aquatic Geochemistry*. 2012. V. 18. P. 115–139.

- 155) Porcal P., Amirbahman A., Kopáček J., Norton S. A. Experimental photochemical release of organically bound aluminum and iron in three streams in Maine, USA // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2010. V. 171. № 1–4. P. 71–81.
- 156) Porcal P., Amirbahman A., Kopáček J., Novák F., Norton S. A. Photochemical release of humic and fulvic acid-bound metals from simulated soil and streamwater // *Journal of Environmental Monitoring*. 2009. V. 11. № 5. P. 1064–1071.
- 157) Porcal P., Dillon P. J., Molot L. Photochemical production and decomposition of particulate organic carbon in a freshwater stream // *Aquatic Sciences*. 2013. V. 75. № 4. P. 469–482.
- 158) Quigley L. N. M., Edwards A., Steen A. D., Buchan A. Characterization of the interactive effects of labile and recalcitrant organic matter on microbial growth and metabolism // *Frontiers in Microbiology*. 2019. V. 10. P. 1–15.
- 159) Richard F.C., Bourg A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium: A review // *Water Research*. 1991. V. 25. № 7. P. 807-816.
- 160) Rijkenberg M. J. A., Fischer A. C., Kroon J. J., Gerringa L. J. A., Timmermans K. R., Wolterbeek H. T., De Baar H. J. W. The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean // *Marine Chemistry*. 2005. V. 93. № 2–4. P. 119–129.
- 161) Rosseland B. O., Eldhuset T. D., Staurnes M. Environmental effects of aluminium // *Environmental Geochemistry and Health*. 1990. V. 12. № 1–2. P. 17–27.
- 162) Sanchez I., Lee G. F. Environmental chemistry of copper in Lake Monona, Wisconsin // *Water Research*. 1978. V. 12. № 10. P. 899–903.
- 163) Sankar M. S., Dash P., Singh S., Lu Y. H., Mercer A. E., Chen S. Effect of photo-biodegradation and biodegradation on the biogeochemical cycling of dissolved organic matter across diverse surface water bodies // *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2019. V. 77. P. 130–147.
- 164) Schnitzer M., Skinner S. Organo-Metallic Interactions in Soils: 4. Carboxyl and Hydroxyl Groups in Organic Matter and Metal Retention / In *Soil Science*. 1965. V. 99. № 4. P. 278–284.
- 165) Schroeder D. C., Lee G. F. Potential transformations of chromium in natural waters // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1975. V. 4. № 3–4. P. 355–365.
- 166) Schwertmann U., Pfab G. Structural vanadium in synthetic goethite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*,. 1994. V. 58. № 20. P. 4349–4352.
- 167) Selberg A., Viik M., Ehapalu K., Tenno T. Content and composition of natural organic matter in water of Lake Pitkjärv and mire feeding Kuke River (Estonia) // *Journal of Hydrology*. 2011. V. 400. № 1–2. P. 274–280.
- 168) Senesi N., Griffith S. M., Schnitzer M., Townsend M. G. Binding of Fe<sup>3+</sup> by humic materials // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1977. V. 41. № 7. P. 969–976.

- 169) Shank G. C., Zepp R. G., Vähätalo A., Lee R., Bartels E. Photobleaching kinetics of chromophoric dissolved organic matter derived from mangrove leaf litter and floating Sargassum colonies // *Marine Chemistry*. 2010. V. 199. № 1–4. P. 162–171.
- 170) Sheng G. P., Zhang M. L., Yu H. Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 592. № 2. P. 162–167.
- 171) Shirokova L. S., Bredoire R., Rols J. L., Pokrovsky O. S. Moss and peat leachate degradability by heterotrophic bacteria: The fate of organic carbon and trace metals // *Geomicrobiology Journal*. 2017. V. 34. № 8. P. 641–655.
- 172) Shirokova L. S., Chupakov A., Zabelina S., Neverova N., Payandi-Rolland D., Causserand C., Karlsson J., Pokrovsky O. S. Humic surface waters of frozen peat bogs (permafrost zone) are highly resistant to bio- and photodegradation // *Biogeosciences*. 2019. V. 16. № 12. P. 2511–2526.
- 173) Siebert C., Pett-Ridge J. C., Opfergelt S., Guicharnaud R. A., Halliday A. N., Burton K. W. Molybdenum isotope fractionation in soils: Influence of redox conditions, organic matter, and atmospheric inputs // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 162. P. 1–24.
- 174) Smedley P. L., Kinniburgh D. G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls // *Applied Geochemistry*. 2017. V. 84. P. 387–432.
- 175) Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1992. 428 p.
- 176) Stutter M. I., Richards S., Dawson J. J. C. Biodegradability of natural dissolved organic matter collected from a UK moorland stream // *Water Research*. 2013. V. 47. № 3. P. 1169–1180.
- 177) Sulzberger B., Austin A. T., Cory R. M., Zepp R. G., Paul N. D. Solar UV radiation in a changing world: roles of cryosphere-land-water-atmosphere interfaces in global biogeochemical cycles // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2019. V. 18. V 3. P. 747–774.
- 178) Szpunar J., Łobiński R. Speciation in the environmental field – trends in analytical chemistry // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999. V. 363. № 5–6. P. 550–557.
- 179) Teixeira M. C., de Azevedo J. C. R., Pagioro T. A. Photo-degradation effect on dissolved organic carbon availability to bacterioplankton in a lake in the upper Paraná river floodplain // *Acta Scientiarum - Biological Sciences*. 2013. V. 35. № 1. P. 47–54.
- 180) Theis T. L., Singer P. C. Complexation of Iron(II) by Organic Matter and Its Effect on Iron(II) Oxygenation // *Environmental Science and Technology*. 1974. V. 8. № 6. P. 569–573.
- 181) Tranvik L. J., Bertilsson S. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth // *Ecology Letters*. 2001. V. 4. № 5. P. 458–463.

- 182) Trusiak A., Treibergs L. A., Kling G. W., Cory R. M. The role of iron and reactive oxygen species in the production of CO<sub>2</sub> in arctic soil waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. V. 224. P. 80–95.
- 183) Vachon D., Prairie Y. T., Guillemette F., del Giorgio P. A. Modeling Allochthonous Dissolved Organic Carbon Mineralization Under Variable Hydrologic Regimes in Boreal Lakes // *Ecosystems*. 2017. V. 20. P. 781–795.
- 184) Vähätalo A. V., Salonen K., Münster U., Järvinen M., Wetzel R. G. Photochemical transformation of allochthonous organic matter provides bioavailable nutrients in a humic lake // *Archiv Fur Hydrobiologie*. 2003. V. 156. № 3. P. 287–314.
- 185) Vähätalo A. V., Wetzel R. G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures // *Marine Chemistry*. 2004. V. 89. № 1–4. P. 313–326.
- 186) Valentini M. T. G., Maggi L., Stella R., Cleri G. Metal-Humic and Fulvic Acid Interactions in Fresh Water Ultrafiltrate Fractions // *Chemistry and Ecology*. 1983. V. 1. № 4. P. 279–291.
- 187) Van Acker H., Coenye T. The role of reactive oxygen species in antibiotic-mediated killing of bacteria // *Trends in Microbiology*. 2017. V. 25. № 6. P. 456–466.
- 188) Vasyukova E. V., Pokrovsky O. S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap F. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. V. 74. № 2. P. 449–468.
- 189) Verdugo P., Alldredge A. L., Azam F., Kirchman D. L., Passow U., Santschi P. H. The oceanic gel phase: A bridge in the DOM-POM continuum // *Marine Chemistry*. 2004. V. 92. № 1–4. P. 67–85.
- 190) Viollier E., Inglett P. W., Hunter K., Roychoudhury A. N., Van Cappellen P. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters // *Applied Geochemistry*. 2000. V. 15. № 6. P. 785–790.
- 191) Vione D., Minella M., Maurino V., Minero C. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species // *Chemistry - A European Journal*. 2014. V. 20. № 34. P. 10590–10606.
- 192) Voelker B. M., Morel F. M. M., Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light // *Environmental Science and Technology*. 1997. V. 31. № 4. P. 1004–1011.
- 193) Wagemann R., Barica J. Speciation and rate of loss of copper from lakewater with implications to toxicity // *Water Research*. 1979. V. 13. № 6. P. 515–523.
- 194) Waite T. D., Morel F. M. M. Ligand exchange and fluorescence quenching studies of the fulvic acid-iron interaction // *Analytica Chimica Acta*. 1984. V. 162. P. 263–274.

- 195) Wang W., Zafiriou O. C., Chan I. Y., Zepp R. G., Blough N. V. Production of hydrated electrons from photoionization of dissolved organic matter in natural waters // *Environmental Science and Technology*. 2007. V. 41. № 5. P. 1601–1607.
- 196) Wanty R. B., Goldhaber M. B. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. V. 56. № 4. P. 1471–1483.
- 197) Ward C. P., Cory R. M. Complete and Partial Photo-oxidation of Dissolved Organic Matter Draining Permafrost Soils // *Environmental Science & Technology*. 2016. V. 50. № 7. P. 3545–3553.
- 198) Ward C. P., Nalven S. G., Crump B. C., Kling G. W., Cory R. M. Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration // *Nature Communications*. 2017. V. 8. № 1. P. 1–7.
- 199) Watt J. A. J., Burke I. T., Edwards R. A., Malcolm H. M., Mayes W. M., Olszewska J. P., Gang P., Graham M., Heal K., Rose N., Turner S., Spears B. M. Vanadium: a re-emerging environmental hazard // *Environmental Science & Technology*. 2018. V. 52. V 21. P. 11973–11974.
- 200) Wayne R. P. Basic Concepts of Photochemical Transformations. *Environmental Photochemistry Part II*. 2005. V. 2. P. 1–47.
- 201) Weishaar J. L., Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R., Mopper K. M. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon // *Environmental Science & Technology*. 2003. V. 37. № 20. P. 4702–4708.
- 202) Weiss M. S., Abele U., Weckesser J., Welte W., Schiltz E., Schulz G. E. Molecular architecture and electrostatic properties of a bacterial porin // *Science*. 1991. V. 254. № 5038. P. 1627–1630.
- 203) Wetzel R. G. Iron, Sulfur, and Silica Cycles. In *Limnology (Third Ed.)*. 2001. P. 289–330.
- 204) Wetzel R. G., Hatcher P. G., Bianchi T. S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism // *Limnology and Oceanography*. 1995. V. 40. № 8. P. 1369–1380.
- 205) Wilske C., Herzsprung P., Lechtenfeld O. J., Kamjunke N., von Tümpling W. Photochemically induced changes of dissolved organic matter in a humic-rich and forested stream // *Water (Switzerland)*. 2020. V. 12. № 2. P. 1–22.
- 206) Wünsch U. J., Stedmon C. A., Tranvik L. J., Guillemette F. Unraveling the size-dependent optical properties of dissolved organic matter // *Limnology and Oceanography*. 2018. V. 63. № 2. P. 588–601.
- 207) Xue S., Wang C., Zhang Z., Song Y., Liu Q. Photodegradation of dissolved organic matter in ice under solar irradiation // *Chemosphere*. 2016. V. 144. P. 816–826.
- 208) Zafiriou O. C., Jousot-Dubien J., Zepp R. G., Zika R. G. Photochemistry of natural waters // *Environmental Science & Technology*. 1984. V. 18. № 12. P. 358A-371A.

- 209) Zajicek O. T., Pojasek R. B. Fulvic acid and aquatic manganese transport // *Water Resources Research*. 1976. V. 12. № 2. P. 305–308.
- 210) Zark M., Dittmar T. Universal molecular structures in natural dissolved organic matter // *Nature Communications*. 2018. V. 9. № 1. P. 1–8.
- 211) Zhang Y., Zhou L., Zhou Y., Zhang L., Yao X., Shi K., Jeppesen E., Yu Q., Zhu W. Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: Present knowledge and future challenges // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 759.
- 212) Zhu M., Frandsen C., Wallace A. F., Legg B., Khalid S., Zhang H., Mørup S., Banfield J., Waychunas G. A. Precipitation pathways for ferrihydrite formation in acidic solutions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 172. P. 247–264.

## Указатель рисунков

Рисунок 1. Формы миграции металлов в природных водах (Линник и др., 2006) .....	13
Рисунок 2. Поведение железа в присутствии органических веществ и кислорода в природных водах (Theis, Singer, 1974) .....	18
Рисунок 3. Вклад различных путей в восстановление Fe(III) в зависимости от времени суток при pH=4 (Garg et al., 2015) .....	19
Рисунок 4. Карта пробоотбора (создана на базе сервиса ArcGIS).....	27
Рисунок 5. Диаграмма Пайпера для исследованных вод .....	28
Рисунок 6. Схема структурно-формационного районирования четвертичных отложений территории РФ и условные обозначения к ней (Застрожных и др., 2010) .....	30
Рисунок 7. Фрагмент геологической карты четвертичных отложений Владимирской области (МПР РФ Центральный региональный геологический центр, 1998 г.) (красным показан район пробоотбора).....	32
Рисунок 8. Схемы проведения экспериментов.....	37
Рисунок 9. Схема эксперимента по изучению трансформации органо-минеральных соединений природных вод под воздействием УФ-облучения .....	38
Рисунок 10. Постановка эксперимента по изучению трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции.....	39
Рисунок 11. График изменения температуры (средние значения) и освещенности в течение суток во время эксперимента по изучению трансформации органо-минеральных соединений водных объектов бореальной зоны под воздействием инсоляции.....	40
Рисунок 12. Схема проведения эксперимента по облучению солнечным светом вод болота и реки Сеньга .....	41
Рисунок 13. Слева – постановка эксперимента по изучению влияния инсоляции на биодоступность растворенного органического вещества и связанных с ним металлов в природных водах. Справа – стакан с пробой природной воды и емкостью с щелочью внутри ..	41
Рисунок 14. Изменение концентраций РОУ (А) и ГВ (Б) в воде болота при УФ-облучении и в контрольных вариантах (фильтраты <0.22 мкм).....	43
Рисунок 15. Изменение формы нахождения органического углерода в пробе вод болота при УФ-облучении.....	44
Рисунок 16. Изменение доли РОУ во фракции <1.4 нм в % относительно общей концентрации РОУ в пробе при УФ-облучении .....	45
Рисунок 17. Изменение спектров поглощения проб болота при УФ-облучении .....	45

Рисунок 18. Изменение коэффициентов (А) $a_{CDOM}$ и (Б) $SUVA_{254}$ , $E_{254}/E_{436}$ и $E_{470}/E_{655}$ в фильтрате <0.22 мкм вод болота при УФ-облучении .....	46
Рисунок 19. Изменение спектральных наклонов $S_{275-295}$ и $S_{350-400}$ (А) и коэффициента наклона $S_R$ (Б) фильтрата <0.22 мкм при УФ-облучении вод болота.....	47
Рисунок 20. 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.....	48
Рисунок 21. Распределение Fe по фракциям в фильтратах <0.22 мкм вод болота до (А) и после (Б) УФ-облучения.....	48
Рисунок 22. Изменение концентрации металлов в фильтрате <0.22 мкм 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).....	50
Рисунок 23. Результаты расчета форм нахождения металлов в программе Visual MINTEQ для болотных вод до (А) и после (Б) УФ-облучения.....	50
Рисунок 24. Изменение концентрации металлов в фильтрате <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).....	52
Рисунок 25. Кривые роста нативной чистой культуры на субстратах: исходная и облученные пробы воды болота (фильтраты <0.22 мкм) .....	53
Рисунок 26. Схема процессов, происходящих при УФ-облучении вод болота.....	55
Рисунок 27. Содержание РОУ в фильтратах <0.22 мкм и <1.4 нм исследуемых проб до и после облучения солнечным светом .....	58
Рисунок 28. Содержание ГВ в фильтратах <0.22 мкм исследуемых проб до и после облучения солнечным светом .....	58
Рисунок 29. Изменение коэффициента $SUVA_{254}$ фильтратов <0.22 мкм и <1.4 нм проб вод до и после облучения .....	59
Рисунок 30. Изменение коэффициента $S_R$ фильтратов <0.22 мкм проб вод до и после облучения .....	60
Рисунок 31. Изменение показателя $a_{CDOM}$ фильтратов <0.22 мкм и <1.4 нм проб вод до и после облучения.....	60
Рисунок 32. Формы нахождения железа в исследуемых пробах до и после облучения.....	61
Рисунок 33. Доля металла, связанного с органическим веществом, от общего содержания в исследуемых пробах вод до и после облучения по данным моделирования в vMINTEQ.....	62
Рисунок 34. Доля металла (в %) в коллоидной форме 1.4 нм–0.22 мкм до облучения.....	63

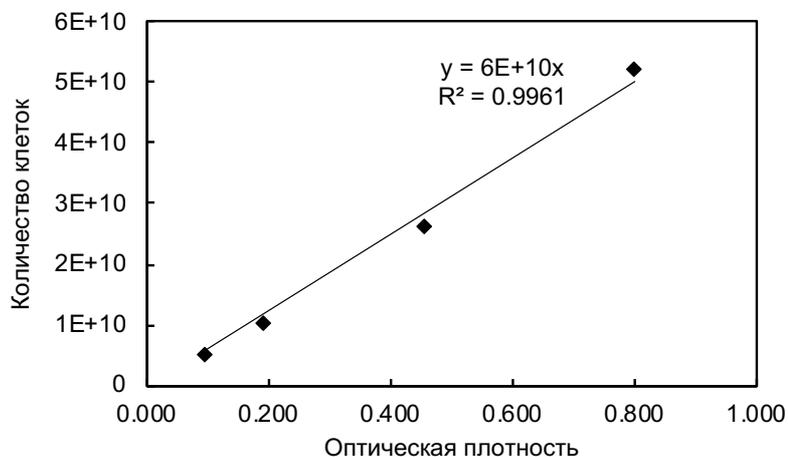
Рисунок 35. Доля элемента во фракции $>0.22$ мкм после облучения солнечным светом в % от исходного содержания в фильтрате $<0.22$ мкм .....	63
Рисунок 36. Изменение содержания металлов в фильтрате $<1.4$ нм после облучения (относительно растворенной формы до облучения).....	66
Рисунок 37. Карта отбора проб болота и реки Сеньга (создана на базе сервиса ArcGIS) .....	68
Рисунок 38. Изменение концентрации органического углерода в различных размерных фракциях в ходе экспериментов с пробами вод болота и реки в % от исходного содержания.....	69
Рисунок 39. Количество РОУ, минерализованного в ходе экспериментов с пробами вод болота и реки (в пересчете на 1 л).....	70
Рисунок 40. Изменение содержания ГВ в исследуемых пробах вод болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции в % от исходного .....	71
Рисунок 41. Изменение коэффициента $SUVA_{254}$ в фильтратах $<0.22$ мкм и $<1.4$ нм исследуемых проб болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции ....	72
Рисунок 42. Изменение коэффициента $a_{CDOM}$ в фильтратах $<0.22$ мкм исследуемых проб болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции .....	73
Рисунок 43. Изменение коэффициента $S_R$ в фильтратах $<0.22$ мкм исследуемых проб болота и реки в результате биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции .....	73
Рисунок 44. Изменение содержания Fe в различных размерных фракциях исследуемых проб болота и реки в процессе биодеструкции, фото- и биодеструкции и только фотодеструкции....	75
Рисунок 45. Изменение концентрации Fe в фильтратах $<0.22$ мм и $<1.4$ нм исследуемых проб болота и реки ( $C_0$ и $C_t$ – концентрации железа в начале эксперимента и в момент времени $t$ , соответственно) .....	76
Рисунок 46. Изменение концентрации металлов в водах болота в процессе только биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции ( $C_0$ и $C_t$ – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени $t$ , соответственно).....	77
Рисунок 47. Изменение концентрации металлов в водах реки в процессе только биодеструкции, фото- и биодеструкции и фотодеструкции ( $C_0$ и $C_t$ – концентрации металлов в начале эксперимента и в момент времени $t$ , соответственно).....	78
Рисунок 48. Доля металла, связанного с органическим веществом, от общего содержания во фракции $<0.22$ мкм и $<1.4$ нм в пробах болотной и речной воды до и после облучения, рассчитанная с использованием программы Visual MINTEQ .....	79
Рисунок 49. Схема процессов, происходящих при биодеструкции, фото- и биодеструкции и только фотодеструкции вод болота и реки .....	80

**Указатель таблиц**

Таблица 1. Метеоданные по районам отбора проб поверхностных вод (средние значения за 2017 год) по данным NASA Prediction of Worldwide Energy Resources.....	29
Таблица 2. Генетические типы отложений на участках пробоотбора .....	31
Таблица 3. Изменение молярного отношения C/(C+Fe) в образовавшихся органо-минеральных соединениях при УФ-облучении .....	49
Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона для содержаний элементов в фильтрах пробы болота <0.22 мкм (черным отмечены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0.05$ и $N=6$ ) .....	51
Таблица 5. Общие гидрохимические характеристики исследуемых вод .....	56
Таблица 6. Общее содержание РОУ, ГВ, Fe и микроэлементов в исследованных водах.....	57
Таблица 7. Общие гидрохимические характеристики исследуемых вод .....	68
Таблица 8. Растворенные формы железа в исследуемых водах болота и реки Сеньга до облучения .....	75

## Приложения

Приложение 1. Калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от количества микробных клеток



Приложение 2. Спектр излучения ламп, используемых в эксперименте



Приложение 3. Изменение рН исследуемой пробы воды болота Сеньга

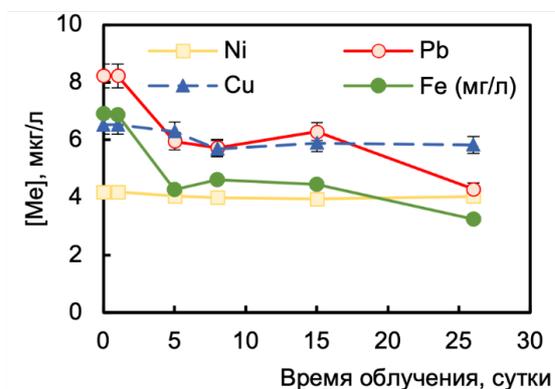
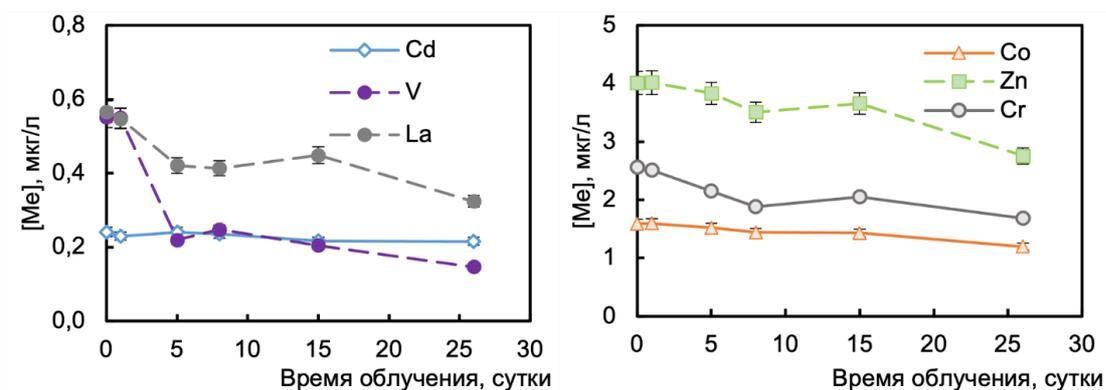
День эксперимента	Пробы облученные		Пробы контрольные	
	<0.22 мкм	<1.4 нм	<0.22 мкм	<1.4 нм
0	4,2	4,5	4,2	4,5
1	4,5	5,1	4,3	4,6
5	5,6	5,5		
8	5,9	6,0	4,3	4,7
15	6,3	6,6		
26	6,9	7,0	4,3	4,7

Приложение 4. Доля катионных, анионных и нейтральных соединений железа в водах реки  
Малая Сеньга (Дроздова и др., 2018б)

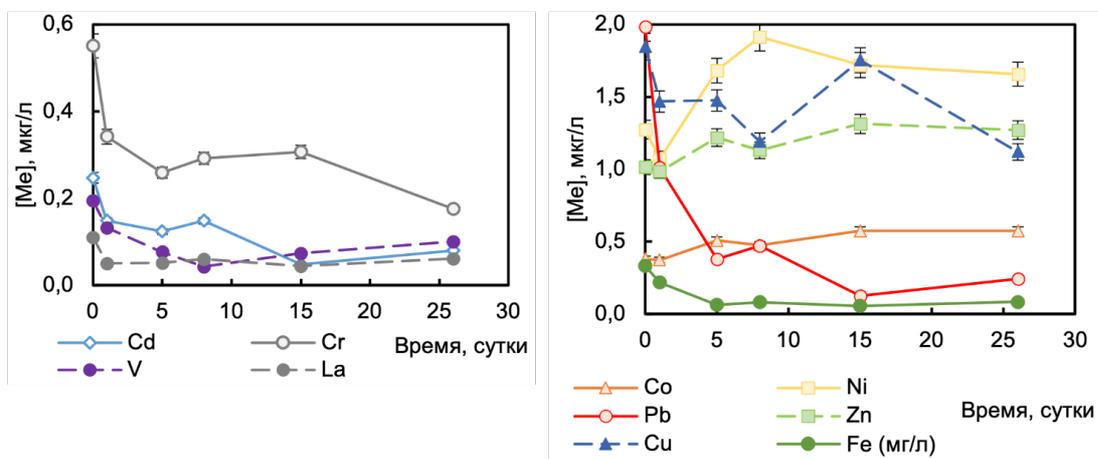
Формы Fe, %	Исток реки	Среднее течение реки	Устье реки
Катионная	5	6	8
Анионная	80	83	83
Нейтральная	15	11	8

Приложение 5. Изменения концентрации элементов в фильтраатах <0.22 мкм (А) и <1.4 нм (Б)  
вод болота Сеньга

А)



Б)



Приложение 6. Значения индексов насыщения в водах болота при разных рН

Минерал	pH 4.5	pH 6.9
$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$	-13.71	-10.15
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{am})$	-11.98	-8.15
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{c})$	-11.18	-7.35
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$	-7.77	-4.99
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	-9.04	-7.57
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{am})$	-10.62	-8.67
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{c})$	-10.02	-8.07
$\text{La}(\text{OH})_3(\text{s})$	-14.22	-10.37
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{am})$	-11.70	-8.18
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{c})$	-9.60	-6.08
$\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$	-7.71	-5.44
$\text{V}(\text{OH})_3(\text{s})$	-2.69	-2.69
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{am})$	-11.2	-7.78
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{beta})$	-10.48	-7.06
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{delta})$	-10.57	-7.15
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{epsilon})$	-10.26	-6.84
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{gamma})$	-10.46	-7.04

Приложение 7. Содержание РОУ в исследуемых пробах природных вод до и после облучения и в контрольных вариантах постановки эксперимента

РОУ, мг/л	<0.22 мкм			<1.4 нм	
	Исходно	После облучения	Контроль	Исходно	После облучения
Сеньга	79,7	21,3	71,29	36,75	19,28
Вепревское	11,1	10,6	9,43	7,27	9,31
Кой	19,1	17,1	17,27	8,92	14,31
Ковжа	12,8	11,1	11,83	9,01	10,25
Лемб	21,8	14,5	16,42	6,84	13,03
Лундожма	26,3	18,5	23,23	5,71	14,93
Ципринга	34,0	13,9	30,09	13,04	13,68

Приложение 8. Изменение коэффициента  $\text{SUVA}_{254}$  в исследуемых пробах природных вод до и после облучения и в контрольных вариантах постановки эксперимента

$\text{SUVA}_{254}$	<0.22 мкм			<1.4 нм	
	Исходно	После облучения	Контроль	Исходно	После облучения
Сеньга	4,6	5,6	4,7	3,8	2,6
Вепревское	3,0	2,0	4,1	2,7	1,9
Кой	4,3	3,2	4,4	3,0	2,6
Ковжа	4,3	2,8	4,6	3,3	2,7
Лемб	5,3	3,4	5,4	3,0	2,4
Лундожма	4,9	3,2	5,3	2,5	3,0
Ципринга	6,1	6,0	–	3,2	2,1

Приложение 9. Коэффициент  $S_R$  в исследуемых пробах природных вод до и после облучения и в контрольных вариантах постановки эксперимента

$S_R$	<0.22 мкм			<1.4 нм	
	Исходно	После облучения	Контроль	Исходно	После облучения
Сеньга	0.74	1.11	0.76	0.77	1.03
Вепревское	0.82	1.58	0.82	1.28	2.64
Кой	0.84	1.69	0.87	0.98	1.73
Ковжа	0.89	1.37	0.86	0.98	1.60
Лемб	0.88	1.55	0.76	0.88	1.55
Лундожма	0.69	1.26	0.75	0.95	1.44
Ципринга	0.66	0.72	–	0.74	1.53

Приложение 10. Коэффициент  $a_{CDOM}$  в исследуемых пробах природных вод до и после облучения и в контрольных вариантах постановки эксперимента

$a_{CDOM}$	<0.22 мкм			<1.4 нм	
	Исходно	После облучения	Контроль	Исходно	После облучения
Сеньга	490,5	158,0	449,1	154,1	52,5
Вепревское	37,5	14,5	42,1	20,7	11,1
Кой	96,0	31,3	94,2	33,2	22,1
Ковжа	64,9	29,2	62,9	30,6	19,3
Лемб	147,2	39,8	111,2	21,9	21,9
Лундожма	177,6	55,3	167,2	16,1	32,7
Ципринга	284,7	116,8	–	44,4	24,2

## Приложение 11. Изменение рН исследуемых проб вод болота и реки Сеньга

А) Изменение рН исследуемой пробы воды из болота Сеньга в результате фотодеструкции и в контрольном варианте

День эксперимента	Фотодеструкция			Контрольные (в темноте)		
	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм
0	4,3	4,3	4,5	4,3	4,3	4,5
1	4,4	4,4	4,5	–	–	4,7
2	4,4	4,7	4,5			
3	4,4	4,4	4,6	4,3	4,3	4,5
5	4,6	4,6	4,7			
10	4,8	4,8	4,9	4,3	4,4	4,7

Б) Изменение рН исследуемой пробы воды из болота Сеньга в результате фото- и биодеструкции и только биодеструкции

День эксперимента	Фото- и биодеструкция			Биодеструкция		
	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм
0	4,3	4,4	4,7	4,3	4,4	4,7
1	4,5	4,6	4,7	–	–	4,7
2	4,5	4,5	4,7			
3	4,5	4,5	4,6	4,4	4,4	4,7
5	4,6	4,6	4,7			
10	4,7	4,8	4,9	4,5	4,5	4,7

В) Изменение рН исследуемой пробы воды из реки Сеньга в результате фотодеструкции и в контрольном варианте

День эксперимента	Фотодеструкция			Контрольные (в темноте)		
	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм
0	7,6	7,7	7,8	7,6	7,7	7,8
1	7,8	7,8	7,9	8,0	8,1	7,9
2	7,9	8,1	8,0			
3	8,1	8,1	7,8	8,1	8,1	7,8
5	8,3	8,3	8,2			
10	8,5	8,5	8,4	8,0	8,2	8,0

Г) Изменение рН исследуемой пробы воды из реки Сеньга при фото- и биодеструкции и только биодеструкции

День эксперимента	Фото- и биодеструкция			Биодеструкция		
	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм	Нефильтр.	<0.22 мкм	<1.4 нм
0	7,6	7,8	7,9	7,6	7,8	7,9
1	8,1	8,0	8,0	8,1	8,0	8,1
2	7,9	7,9	8,0			
3	8,0	7,9	7,9	7,8	8,0	7,6
5	8,5	8,5	8,2			
10	8,1	8,2	8,2	7,8	7,8	8,0

Приложение 12. Содержание ГВ и РОУ в контрольных вариантах экспериментов в пробах вод болота и реки Сеньга, фильтраты <0.22 мкм

День эксперимента	Болото		Река	
	ГВ, мг/л	РОУ, мг/л	ГВ, мг/л	РОУ, мг/л
0	101	122	20	39,2
1	100	115	16	39,1
3	–	121	16	39,2
10	101	121	16	39,4

Приложение 13. Индексы насыщения фракций  $< 0.22 \mu\text{m}$  (А, В) и  $< 1.4 \text{ nm}$  (Б, Г) в отношении возможных вторичных окси(гидр)оксидов Al и Fe для экспериментов с образцами болотной (А, Б) и речной (В, Г) вод, рассчитанные в программе Visul MINTEQ

