

# **Биогеохимические особенности поведения органических веществ и металлов в наземных экосистемах**

*Сборник статей по материалам научного семинара  
«Биогеохимические особенности поведения органических  
веществ и металлов в наземных экосистемах»*

*Под общей редакцией О. Ю. Дроздовой*



**Москва  
Берлин  
2020**

УДК 550.47  
ББК 26.821.45я43  
Б63

**Биогеохимические** особенности поведения органических  
Б63 веществ и металлов в наземных экосистемах : сборник  
статей по материалам научного семинара «Биогеохимические  
особенности поведения органических веществ и металлов  
в наземных экосистемах» / коллектив авторов; под общ.  
ред. О. Ю. Дроздовой. — Москва ; Берлин : Директ-Медиа,  
2020. — 56 с.

ISBN 978-5-4499-1842-0

В сборнике представлены статьи по материалам Семинара  
«Биогеохимические особенности поведения органических ве-  
ществ и металлов в наземных экосистемах», с описанием резуль-  
татов оригинальных научных исследований.

УДК 550.47  
ББК 26.821.45я43

ISBN 978-5-4499-1842-0

© Коллектив авторов, текст, 2020  
© Издательство «Директ-Медиа», оформление, 2020

# Изменение форм металлов в водах болота при УФ-облучении

## Change of the forms of metals in the fen water under UV radiation

Алешина А. Р.<sup>1,2\*</sup>, Дроздова О. Ю.<sup>1</sup>,  
Лапицкий С. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Геологический факультет*

<sup>2</sup> *ФГБУН Научный геоинформационный центр РАН*

*\*E-mail: lis.aleshina@yandex.ru*

Aleshina A. R.<sup>1,2\*</sup>, Drozdova O. Yu.<sup>1</sup>,  
Lapitskiy S. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology*

<sup>2</sup> *Scientific Geoinformation Center of Russian Academy of Sciences*

*\*E-mail: lis.aleshina@yandex.ru*

**Аннотация.** В работе была изучена деградация органо-минеральных коллоидов при УФ-облучении болотной воды. В ходе эксперимента наблюдались два одновременно протекающих процесса трансформации растворенного органического вещества (РОВ) и изменения форм нахождения металлов: (а) деградация высокомолекулярных органо-минеральных коллоидов до низкомолекулярных комплексов РОВ с металлами (<1 кДа) и (б) образование дисперсных агрегатов (>0,22 мкм) органического вещества с металлами. Произошли значительные изменения в формах нахождения и размерном фракционировании таких металлов, как Fe, Pb, Cd, Co, Zn, Cu, Ni и Cr.

**Ключевые слова.** Фотодеградация, формы металлов, органо-минеральные соединения, природные воды.

**Abstract.** In this work, the degradation of organo-mineral colloids of bog water under UV-irradiation was studied. During the experiment, two simultaneous processes of dissolved organic matter (DOM) transformation and changes in the forms of metal occurrence were observed: (a) degradation of high molecular weight organo-mineral colloids to low molecular weight complexes of DOM with metals (<1 kDa) and (b) the formation of dispersed aggregates (> 0.22 μm) organic matter with metals. There have been significant changes in the forms of occurrence and size fractionation of metals such as Fe, Pb, Cd, Co, Zn, Cu, Ni and Cr.

**Keywords.** Photodegradation, speciation of metals, organo-mineral compounds, natural waters.

Процесс фотодеградациии является основным фактором преобразования растворенного органического вещества (РОВ) в природных водах и способствует выбросу CO<sub>2</sub> из внутренних вод в атмосферу в бореальных и субарктических водных средах (Хуе и др., 2016). Фотохимическая трансформация растворенных веществ в поверхностных водах может происходить путем прямого фотолиза (когда поглощение солнечного излучения молекулой вызывает ее изменение) или косвенного (когда образуются переходные формы с высокой реакционной способностью) (Vione и др., 2014).

Фотолиз сильно влияет на растворенные металлы, поскольку последние часто связаны в органические и органоминеральные коллоиды. Продукты фотодеструкции с простыми органическими лигандами могут стать более биодоступными, усиливая рост водных бактерий в УФ-облученных водах по сравнению с исходной средой (Cory, Kling, 2018).

В данной работе было исследовано влияние УФ-облучения на болотные воды, богатые органическими веществами. Эксперименты проводились с водами болота, питающего реку Сеньга (Владимирская область). Сразу после отбора проб воду пропускали через стерильный лавсановый фильтр с порами 0,22 мкм (ФиТрем, ИННИТ) — данная процедура удаляет более 99,5 % бактерий (Kitidis, 2002). Образцы вод в стерильных кварцевых стаканах были помещены на 26 суток под УФ-облучение двух кварцевых ртутных ламп (ДКБУ-9, Россия). В определенные периоды времени отбирали пробы и пропускали их через фильтры с размерами пор 0,22 мкм и 1 кДа.

Значения pH облученных растворов измеряли рН-метром Hanna HI 9025, концентрации РОУ — с помощью жидкого элемента анализатора (LiquiTOC trace, Elementar), растворенных металлов — методом ИСП-МС (Element-2, Thermo Finnigan), растворенного Fe — на атомно-абсорбционном спектрофотометре ContrAA 300 (Analytik Jena Company), Fe(II) — по реакции образования окрашенных комплексов Fe<sup>2+</sup> с феррозином (Viollier и др., 2000), неорганических анионов — методом ионной хроматографии (Dionex ICS-2000), гуминовых веществ (ГВ) — по реакции их связывания с Толуидиновым синим

(Sheng и др., 2007). Щелочность измеряли титриметрически. Количество выделяющегося  $\text{CO}_2$  измеряли абсорбционным методом (Иванникова, 1992).

Для расчета форм нахождения растворенных металлов и состояния насыщения раствора по отношению к возможным твердым фазам была использована программа Visual MINTEQ версии 3.1 для Windows (Gustafsson, 2013) совместно с базой данных и Стокгольмской гуминовой моделью (SHM).

В ходе экспериментов по облучению рН повышался от 4,5 до 6,9, что, скорее всего, было связано с минерализацией РОВ под УФ-облучением, которое приводит к образованию гидрокарбоната в растворе. В процессе облучения природной воды около 70 % растворенного ( $<0,22$  мкм) органического углерода трансформировалось: значительная его часть преобразовалась в  $\text{CO}_2$  (20 %), 9 % — в  $\text{HCO}_3^-$  и 41 % — в агрегаты размером  $>0,22$  мкм (рис. 1). Увеличение доли РОУ  $<1$  кДа может быть связано с образованием низкомолекулярных соединений.

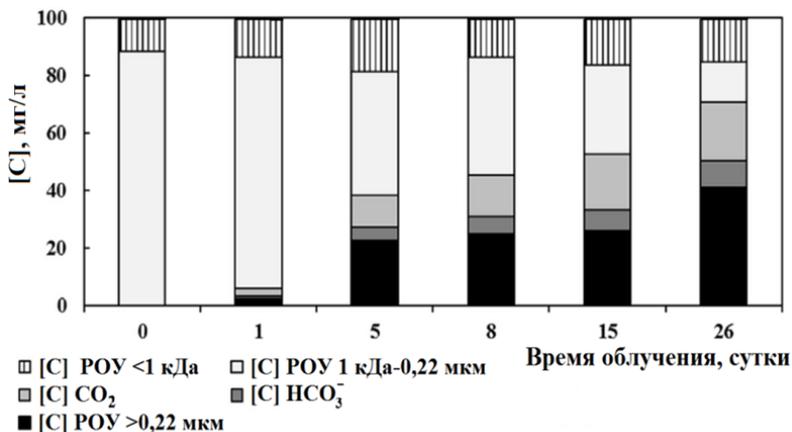


Рис. 1. Изменение форм нахождения органического углерода в образцах в ходе эксперимента

В течение первых суток экспозиции произошло увеличение концентрации Fe(II) на два порядка (от 45 до 3000 мг/л) за счет фотохимического восстановления Fe(III) в процессе переноса заряда от органического лиганда к металлу (рис. 2). Последующее окисление и гидролиз железа приводили к образованию малорастворимых частиц гидроксида ( $>0,22$  мкм)

и снижению содержания общего содержания железа в растворе. Высокая корреляция между содержанием Fe и РОУ указывает на возможность образования дисперсных (>0,22 мкм) железоорганических соединений.

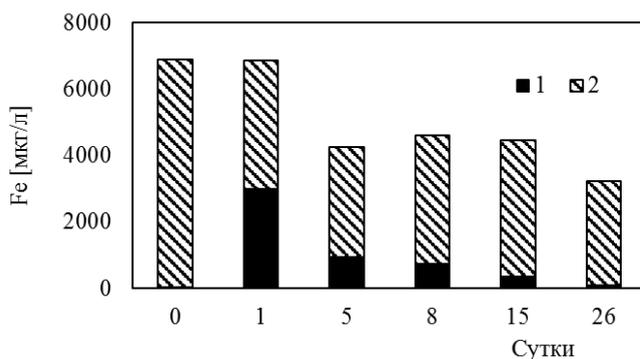


Рис. 2. Изменения концентраций Fe<sup>2+</sup>(1) и Fe<sup>3+</sup>(2) в пробах природной воды во время эксперимента

Снижение концентраций Pb, Cr, Co и Zn во фракциях <0,22 мкм, скорее всего, связано с удалением этих элементов из раствора вместе с дисперсными железоорганическими соединениями (рис. 3). При облучении образцов природной воды на протяжении всего эксперимента не наблюдалось заметных (>10–20 %) изменений концентрации Cu, Ni и Cd в фильтратах <0,22 мкм. Во фракции <1 кДа увеличились концентрации Ni, Co и Zn (таблица 1), что, скорее всего, связано с распадом их высокомолекулярных комплексов с ГВ и образованием низкомолекулярных форм этих металлов.

Таблица 1

**Изменение содержаний металлов в фильтратах природной воды <1 кДа**

Содержание металла, мкг/л	Ni	Co	Zn	Pb	Cd	Cr	Fe
в исходной пробе	1,27±0,34	0,38±0,15	1,02±0,44	1,98±0,49	0,25±0,02	0,55±0,20	334±1
после 26 дней облучения	1,63±0,34	0,58±0,15	1,20±0,44	0,24±0,49	0,08±0,02	0,17±0,20	84±1

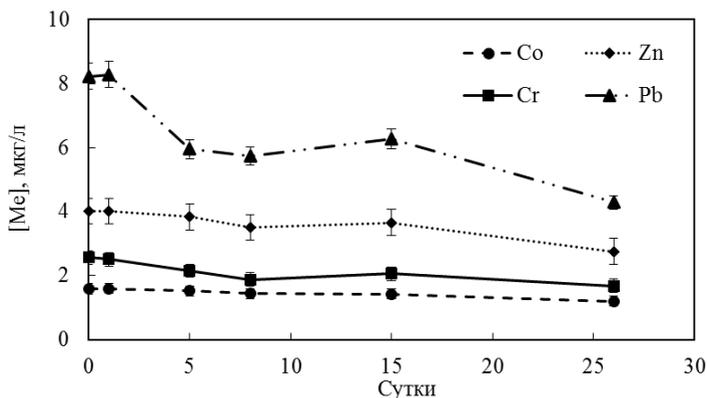


Рис. 3. Изменения концентраций металлов в фильтрах природной воды <0,22 мкм при УФ-облучении

Таким образом, облучение болотных вод может привести к снижению концентрации металлов в водных системах ниже по течению и их накоплению в донных отложениях. Кроме того, доминирующими формами миграции некоторых металлов, вместо высокомолекулярных железоорганических коллоидных соединений, могут становиться низкомолекулярные органо-минеральные комплексы, хотя их химизм, структура и биодоступность требуют дальнейших исследований.

*Благодарности: исследование выполнено при поддержке РФФИ проекты № 18-05-00162 и 20-35-90017.*

### Список литературы

1. Иванникова Л. А., 1992. Применение абсорбционного метода для определения естественного потока CO<sub>2</sub> из почвы. Почвоведение, 6, с. 133–139.
2. Cory R. M., Kling G. W., 2018. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum. Limnol. Oceanogr. 3 (3), p. 102–116. <https://doi.org/10.1002/lol2.10060>.
3. Gustafsson J. P., 2013. Visual MINTEQ Ver, 3.1. <http://vminteq.lwr.kth.se>. (Accessed 8 March 2019).
4. Kitidis V., 2002. CDOM Dynamics and Photoammonification in the Marine Environment. Ph.D. Thesis, University of Newcastle, 182 p.

5. Peacock M., Evans C. D., Fenner N., Freeman C., Gough R., Jones T. G., Lebron I., 2014. UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation. *Environ Sci. Process. Impacts* 16 (6), p. 1445–1461. <https://doi.org/10.1039/c4em00108g>.
6. Sheng G.-P., Zhang M.-L., Yu H.-Q., 2007. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 592 (2), 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.024>.
7. Vione D., Minella M., Maurino V., Minero C., 2014. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species. *Chem. Eur J.* 20, 10590–10606. <https://doi.org/10.1002/chem.201400413>.
8. Xue S., Wang C., Zhang Z., Song Y., Liu Q., 2016. Photodegradation of dissolved organic matter in ice under solar irradiation. *Chemosphere* 144, 816–826. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.059>.

**Биогеохимические особенности  
накопления микроэлементов  
фитопланктоном  
Иваньковского водохранилища**

**The biogeochemical features  
of the accumulation of microelements  
by phytoplankton  
of the Ivankovsky reservoir**

Гришанцева Е. С.<sup>1\*</sup>, Шевченко В. П.<sup>2</sup>,  
Федорова Л. П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный уни-  
верситет им. Ломоносова, Геологиче-  
ский факультет

<sup>2</sup> Институт океанологии им. Ширшова  
РАН

<sup>3</sup> Институт водных проблем РАН

\*E-mail: shes99@mail.ru

Grishantseva E. S.<sup>1\*</sup>, Shevchenko V. P.<sup>2</sup>,  
Fedorova L. P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University,  
Faculty of Geology

<sup>2</sup> Shirshov Institute of Oceanology of Rus-  
sian Academy of Sciences

<sup>3</sup> Water Problems Institute of Russian  
Academy of Sciences

\*E-mail: shes99@mail.ru

**Аннотация.** Впервые проведено исследование элементного со-  
става фитопланктона Иваньковского водохранилища с применением  
современных аналитических методов — электронной микроскопии,  
микро-рентгеновского анализа и метода масс-спектрометрии с ин-  
дуктивно-связанной плазмой. Проведена оценка концентрационной  
функции фитопланктона по величине коэффициентов биологическо-  
го поглощения для большого числа микроэлементов.

**Ключевые слова:** фитопланктон, Иваньковское водохранили-  
ще, микроэлементы, коэффициенты биологического поглощения.

**Abstract.** The elemental composition of phytoplankton from the  
Ivankovo reservoir was studied for the first time using modern analytical

methods — electron microscopy, micro-x-ray analysis, and inductively coupled plasma mass spectrometry. The concentration function of phytoplankton was estimated by the value of biological absorption coefficients for a large number of trace elements.

**Keywords:** phytoplankton, Ivankovo reservoir, trace elements, the coefficients of biological absorption.

Фитопланктон является важным компонентом пресноводных экосистем, влияющим на буферную емкость в отношении экотоксикантов (в том числе, тяжелых металлов). Металлы-токсиканты сорбируются на поверхности клеток и аккумулируются внутри фитопланктона в процессе жизнедеятельности, таким образом, его геохимический состав отражает современное состояние окружающей среды. Фитопланктон важнейший продуцент органического вещества водных экосистем. Известно, что гидробионты, в том числе фитопланктон, влияют на уровни и формы нахождения тяжелых металлов в водах. При изучении поведения биофильных элементов в поверхностных водах наблюдаются сезонные колебания концентраций микроэлементов, связанные с участием этих элементов в биогеохимических циклах и связыванию (потреблению) этих элементов в связи с активным ростом биомассы в летний период. В экологическую группу «фитопланктон» входят микроскопические одноклеточные и колониальные водоросли, свободно парящие в воде и осуществляющие фотосинтез в поверхностном горизонте водоема благодаря использованию солнечной энергии (Радченко и др., 2010). Основной компонент фитопланктона в Иваньковском водохранилище в летний период — диатомовые водоросли.

Целью настоящих исследований было выявление биогеохимических особенностей накопления микроэлементов фитопланктоном Иваньковского водохранилища. В связи с этим были поставлены следующие задачи: определить химический состав фитопланктона с использованием современных аналитических методов; оценить концентрационную функцию фитопланктона по величине коэффициентов биологического поглощения (КБП) и степень его участия в биогеохимических циклах микроэлементов. Объектом исследования является Иваньковское водохранилище, источник питьевого водоснабжения города Москвы. На данном объекте работы по оценке

эколого-геохимического состояния были посвящены в основном изучению состояния абиотических компонентов экосистемы (донные отложения, поверхностные воды) и высшей водной растительности (макрофитов) (Гришанцева и др., 2010; Гришанцева, Сафронова, 2012). Геохимический состав фитопланктона Иваньковского водохранилища и биогеохимические особенности накопления микроэлементов фитопланктоном практически не исследовали, хорошо изучен только его видовой состав.

Отбор образцов фитопланктона проводили в июне 2018 года в створах Мелково и Безбородово, которые характеризуются различными гидродинамическими условиями: в створе Мелково — речной режим, в створе Безбородово застойные гидродинамические условия залива. Образцы фитопланктона получали из проб воды, которые отбирали с помощью 2-х литрового горизонтального батометра Ван-Дорна из верхнего эуфотического горизонта.

Для получения образцов фитопланктона для исследования его вещественного состава проводили фильтрацию большеобъемных проб воды (от 30 до 50 литров) на фильтрационных установках Sartorius с ядерные лавсановые фильтры производства ОИЯИ (г. Дубна), и с мембранными фильтрами фирмы Владипор типа МФАС-ОС-1 с диаметром пор 0,22 мкм. Пробы воды фильтровали под вакуумом (0,4 атм) через фильтры, которые были предварительно взвешены. Фильтры предварительно вымачивали в 4 % особо чистой азотной кислоте, промывали бидистиллированной водой, высушивали до постоянной массы. Фильтры с пробой фитопланктона помещали в стерильные пластиковые чашки Петри и высушивали в сушильном шкафу при температуре около 50 °С до постоянной массы. Концентрацию фитопланктона определяли взвешиванием на весах с точностью до 0,1 мг. Кроме этого, параллельную пробу воды фильтровали через стекловолкнистые фильтры GF/F “Whatman” с эффективным диаметром пор 0,7 мкм предварительно прокаленные в муфельной печи при температуре 250 °С. Эти фильтры с пробой использовали для определения содержания органического углерода. Определение содержания органического углерода проводили автоматическим кулонометрическим методом на приборе АН-6529.

Содержание микроэлементов в образцах фитопланктона проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELEMENT-2 фирмы Thermo Scientific. Образцы разлагали в смеси концентрированных кислот ( $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) под лампой инфракрасного излучения, после чего переводили в раствор 3 %  $\text{HNO}_3$ .

Электронно-микроскопическое исследование фитопланктона проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega3 (TESCAN) с микрозондом INCA Energy (Oxford Instruments Analytical). Образцы размером около 5 на 5 мм вырезали из фильтра и перед просмотром напыляли золотом. Для определения элементного состава на микрозонде образцы фитопланктона на фильтре напыляли углеродом. Изучение фильтров с образцом под электронным микроскопом позволило зарегистрировать фотографии фитопланктона для определения видового состава (рис. 1). Детальное изучение позволило обнаружить наличие большого количества биогенных частиц — микроводорослей фитопланктона, представленных преимущественно диатомовыми водорослями, их отдельными клетками и колониями, а также незначительное количество спор и пыльцы наземных растений. Диатомовые водоросли были представлены как пенистыми, так и центрическими видами. Характерные спектрограммы рентгеновского микрозонда для преобладающих видов диатомей Иваньковского водохранилища представлены на рис. 2. Судя по этим данным, панцири клеток диатомей состоят в основном из диоксида кремния с небольшим количеством Fe, Al, K, Na. Под внешней оболочкой клеток диатомей, состоящей из диоксида кремния, находится слой органического вещества. Содержание органического углерода в образцах фитопланктона створа Мелково составляло 0,4 мг/л; в образцах из створа Безбородово — 0,95 мг/л.

Размеры клеток водорослей планктона составляли от 5 до 20 мкм. Большинство планктонных водорослей представлены одиночными клетками или сравнительно небольшими колониями (рис. 1). Водоросли планктона в основном являются фотоавтотрофными организмами, хотя некоторые виды способны или даже предпочитают использовать в своей жизнедеятельности и взвешенные в воде органические вещества. Тем не менее, большинство организмов фитопланктона получают энергию путем фотосинтеза (Радченко и др., 2010).

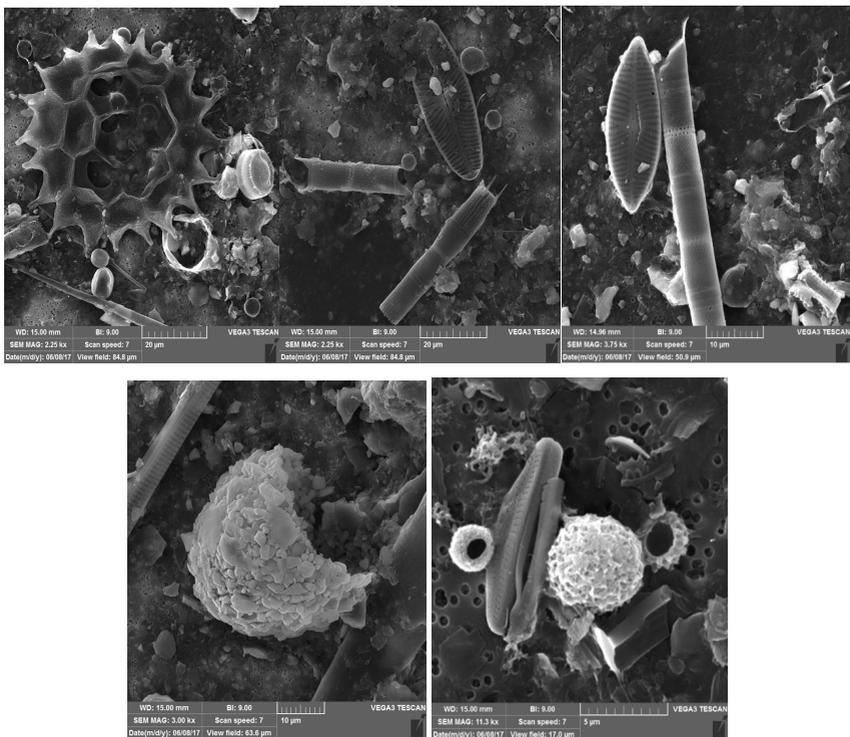


Рис. 1. Микрофотографии фитопланктона  
Иваньковского водохранилища

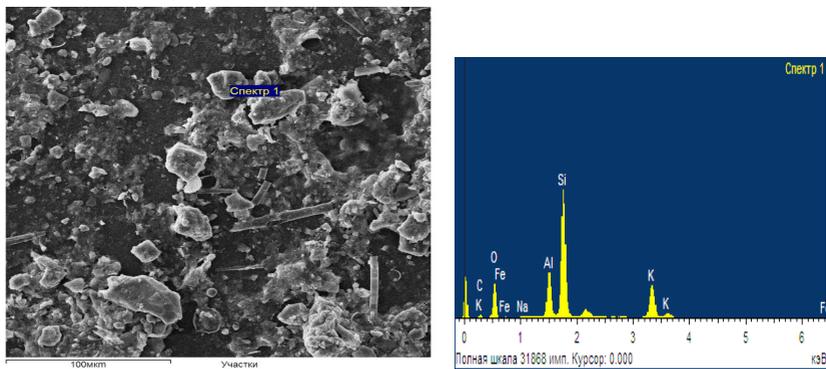


Рис. 2. Спектрограмма рентгеновского микрозонда образца  
фитопланктона Иваньковского водохранилища

Средний химический состав фитопланктона из двух створов Иваньковского водохранилища приведен в *таблице 1*. Для оценки концентрационной биогеохимической функции фитопланктона и степени накопления в нем химических элементов рассчитаны коэффициенты биологического поглощения (КБП), равные отношению концентрации элемента в фитопланктоне к его концентрации в воде (Биогеохимия..., 1983; Леонова, Бобров, 2012):  $КБП = C_{i\text{ ф}} / C_{i\text{ вода}}$ , где  $C_{i\text{ ф}}$  — содержание *i*-го химического элемента в фитопланктоне (мг/кг сухой массы),  $C_{i\text{ вода}}$  — содержание *i*-го химического элемента в воде (мг/л). Данный коэффициент отражает способность живых организмов накапливать элементы из окружающей водной среды и физиологическую потребность живых организмов в этих химических элементах. Средние значения коэффициентов биологического поглощения микроэлементов фитопланктоном Иваньковского водохранилища приведены в *таблице 1*.

*Таблица 1*

**Элементный состав фитопланктона  
Иваньковского водохранилища и коэффициенты  
биологического поглощения**

элемент	створ Мелково		створ Безбородово	
	содержание, мг/кг сухой массы	КБП	содержание, мг/кг сухой массы	КБП
Ba	33,1	$8 \cdot 10^2$	34,7	$8 \cdot 10^2$
Ca	1212	$3 \cdot 10^1$	1137	$2,5 \cdot 10^1$
Cd	0,13	$2 \cdot 10^2$	0,13	$1,5 \cdot 10^3$
Ce	2,3	$2 \cdot 10^4$	4,6	$5 \cdot 10^4$
Co	0,65	$2,5 \cdot 10^3$	1,1	$5 \cdot 10^3$
Cr	6,5	$2,5 \cdot 10^4$	10,1	$2,2 \cdot 10^4$
Cu	2,8	$8 \cdot 10^2$	2,3	$5,6 \cdot 10^2$
Dy	0,2	$7 \cdot 10^2$	0,3	$1,3 \cdot 10^3$
Er	0,09	$3 \cdot 10^2$	0,14	$7 \cdot 10^2$
Eu	0,05	$2 \cdot 10^2$	0,09	$5 \cdot 10^2$
Fe	1912	$8,7 \cdot 10^4$	2254	$1,7 \cdot 10^5$
Gd	0,18	$8 \cdot 10^2$	0,3	$2 \cdot 10^3$
Ho	0,06	$2,2 \cdot 10^2$	0,06	$3 \cdot 10^2$
K	482	$3 \cdot 10^2$	610	$2,6 \cdot 10^2$
La	1	$6 \cdot 10^3$	1,8	$2,2 \cdot 10^4$

элемент	створ Мелково		створ Безбородово	
	содержание, мг/кг сухой массы	КБП	содержание, мг/кг сухой массы	КБП
Lu	0,06	$1,7 \cdot 10^2$	0,07	$3 \cdot 10^2$
Mg	261	$3,5 \cdot 10^1$	395	$3,8 \cdot 10^1$
Mn	578	$1 \cdot 10^6$	433	$1,1 \cdot 10^6$
Mo	0,83	$2,3 \cdot 10^3$	0,65	$1,2 \cdot 10^3$
Na	130	$3 \cdot 10^1$	179	$3,4 \cdot 10^1$
Nd	1,1	$5,4 \cdot 10^3$	1,9	$1,6 \cdot 10^4$
Ni	2,6	$1,8 \cdot 10^3$	2,6	$2,3 \cdot 10^3$
P	292	$4,1 \cdot 10^4$	236	$1,6 \cdot 10^4$
Pb	14,2	$7 \cdot 10^5$	19,7	$1,8 \cdot 10^5$
Pr	0,3	$1,7 \cdot 10^3$	0,5	$4,8 \cdot 10^3$
Sc	2,6	$1,1 \cdot 10^4$	2,6	$1 \cdot 10^3$
Sm	0,22	$1,1 \cdot 10^3$	0,35	$2,3 \cdot 10^3$
Sr	4,86	$4 \cdot 10^1$	4,6	$4,4 \cdot 10^1$
Tb	0,06	$3 \cdot 10^2$	0,07	$3 \cdot 10^2$
Th	0,29	$1,1 \cdot 10^3$	0,49	$5,5 \cdot 10^2$
Tm	0,07	$1,9 \cdot 10^2$	0,07	$3 \cdot 10^2$
U	0,08	$3 \cdot 10^1$	0,1	$4 \cdot 10^1$
V	26	$1,6 \cdot 10^4$	34	$2 \cdot 10^4$
Yb	79	$2 \cdot 10^2$	138	$6 \cdot 10^2$
Zn	40,7	$3 \cdot 10^4$	26,8	$1,4 \cdot 10^4$
Zr	4,4	$3,1 \cdot 10^4$	7,4	$2,8 \cdot 10^4$

Расчет коэффициентов биологического поглощения позволили выделить три группы элементов по степени их накопления в фитопланктоне:

1. Элементы, сильно накапливающиеся в фитопланктоне (КБП =  $10^4 - 10^6$ ) — Ce, Cr, Fe, Mn, P, Pb, V, Zn.

2. Значительно накапливающиеся элементы (КБП =  $10^3 - 10^4$ ) — Co, La, Mo, Nd, Ni, Pr, Sc, Sm.

3. Элементы, которые сравнительно слабо накапливаются в фитопланктоне (КБП =  $10^1 - 10^3$ ) — Cd, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, K, Lu, Tb, Th, Tm, Yb, Ba, Ca, Cu, Mg, Na, Sr, U.

Среди элементов группы тяжелых металлов, которые являются основными экотоксикантами водных экосистем, наиболее активно аккумулируются фитопланктоном Pb, V, Zn,

Сг. То есть при биогеохимической индикации загрязнения водоема этими металлами фитопланктон наиболее информативен и может быть рекомендован в качестве объекта биомониторинга. Из группы редкоземельных элементов наиболее активно включаются в биогеохимические процессы высоко- и редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm). В то время как остальные редкоземельные элементы накапливаются фитопланктоном относительно слабо.

Проведенные впервые для Иваньковского водохранилища исследования образцов фитопланктона при помощи методов электронной микроскопии, микро-рентгеновского анализа и метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволили охарактеризовать геохимический состав фитопланктона и выявить биогеохимические особенности накопления микроэлементов в данной экологической группе.

*Благодарности: авторы посвящают статью памяти Я. В. Бычковой с благодарностью за ценные советы и помощь при проведении аналитических работ. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-05-00519, 18-05-00162.*

### **Список литературы**

1. Биогеохимия океана. Под ред. Моница А. С., Лисицына А. П. М.: Наука, 1983. 368 с.
2. Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С. Эколого-геохимическая оценка состояния Волжского источника водоснабжения г. Москвы. Водные ресурсы, 2012. Т. 39. № 3. С. 304–322.
3. Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С., Кирпичникова Н. В., Федорова Л. П. Закономерности распределения микроэлементов в высшей водной растительности Иваньковского водохранилища. Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология, 2010. № 3. С. 223–231.
4. Леонова Г. А., Бобров В. А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2012. 314 с.
5. Радченко И. Г., Капков В. И., Федоров В. Д. Практическое руководство по сбору и анализу проб морского фитопланктона. Учебно-методическое пособие для студентов биол. специальностей университетов. М.: Мордвинцев, 2010. 60 с.

# Формы металлов в природных водах Владимирской Мещеры

## Speciation of metals in the natural waters of Vladimir Meschera

Дроздова О. Ю.\*, Лапицкий С. А.  
*Московский государственный универ-  
ситет имени М. В. Ломоносова, Геоло-  
гический факультет*  
*\*E-mail: drozdova@geol.msu.ru*

Drozdova O. Yu.\*, Lapitskiy S. A.  
*Lomonosov Moscow State University,  
Faculty of Geology*  
*\*E-mail: drozdova@geol.msu.ru*

**Аннотация.** Формы нахождения металлов и органического углерода изучены в природных водах (болотах, реках и озерах), расположенных на территории Мещерской низменности (Петушинский район, Владимирская область). Процедура разделения по размеру включала фильтрацию через 100 мкм, 0,4 мкм, 100, 10 и 1 кДа. Было получено, что в водах озер преобладает низкомолекулярное органическое вещество (доля фракции <1 кДа составляет 69–92 %), в водах рек большая часть органического углерода представлена фракцией 10–100 кДа, а в водах болот доминирует более высокомолекулярная фракция 100 кДа — 0,4 мкм.

Были найдены высокие корреляции распределения металлов (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb) по различным фракциям с распределением Fe в исследуемых водных объектах. В водах рек и озер для всех рассматриваемых металлов преобладающими являются соединения <1 кДа. В водах болот доминируют более высокомолекулярные соединения Cu, Zn, Cd и Pb (> 1 кДа).

**Ключевые слова.** Формы металлов, органическое вещество, природные воды, фильтрация.

**Abstract.** The speciation of metals and organic carbon have been studied in natural waters (swamps, rivers and lakes) located on the territory of the Meshcherskaya lowland (Petushinsky district, Vladimir region). The size separation procedure included filtration through 100  $\mu\text{m}$ , 0.4  $\mu\text{m}$ , 100, 10 and 1 kDa. It was found that low-molecular organic matter predominates in the waters of lakes (the fraction of the fraction <1 kDa is 69–92 %), in the waters of rivers, most of the organic carbon is represented

by the fraction 10–100 kDa, and in the waters of bogs, the higher molecular weight fraction of 100 kDa — 0,4 microns dominate. High correlations were found between the distribution of metals (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb) over various fractions with the distribution of Fe in the studied water bodies. In the waters of rivers and lakes, compounds <1 kDa are predominant for all the metals. The higher molecular weight compounds of Cu, Zn, Cd, and Pb (> 1 kDa) are dominated in bog waters.

**Keywords.** Speciation of metals, organic matter, natural waters, filtration.

Геохимия элементов привлекает внимание исследователей в связи с продолжающимся изменением окружающей среды, которое может повлиять на потоки этих элементов в океан, их формы нахождения и, следовательно, их биологическую доступность (Pokrovsky et al., 2010). К настоящему времени известно, что между общей концентрацией металла в поверхностных водах и их токсичностью нет однозначной зависимости (Будников, 1998) и биологическая доступность и степень токсичности металлов зависит от форм их нахождения в природных водах. Исследования форм металлов в поверхностных водах важны не только с точки зрения их экологического значения, но и при оценке путей их миграции и распределения между компонентами водных экосистем (Линник и др., 2007, Sakan et al., 2013).

Объектами исследования являлись природные воды (воды болот, рек и озер), отобранные в Петушинском районе Владимирской области. Район исследования находится на территории Мещерской низменности (N 55° 49' E 39° 22'). Отбор проводился в летний сезон 2019 года.

В природных водах *in situ* измеряли электропроводность (кондуктометр «Hanna HI 9033») и значения pH (pH-метр «Hanna HI 9025»). В лаборатории в водных образцах определяли содержание неорганических анионов (на ионном хроматографе «Dionex ICS-2000», Thermo) и содержание основных катионов (на пламенном фотометре «Jenway PFP 7» и на атомно-абсорбционном спектрофотометре «ContrAA 300, Analytik Jena Compa»)», общее содержание растворенного органического углерода (POУ) в водных пробах (на жидкостном элементном анализаторе «LiquiTOC trace, Elementar»), спектры поглощения проб (на спектрофотометре «511 UV-Vis, Portlab»), содержания

гуминовых веществ (ГВ) в пробах (по реакции их связывания с красителем Толуидиновый синий (Sheng et al., 2007)).

Для определения содержаний РОУ и металлов в различных размерных фракциях исследуемых вод применялся метод ультрафильтрации с использованием фильтрационных установок фирмы Amicon и фильтров Millipore с различным размером пор.

По классификации О. А. Алекина (Алекин, 1970) воды рек и озер относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы, а воды болот — хлоридному классу кальциевой группы (таблица 1). Значения удельной электропроводности исследуемых природных вод находятся в диапазоне от 23 до 93 мкСм/см. Воды болот характеризуются слабокислой реакцией среды, а значения рН вод рек и озер находятся в диапазоне 6.0–7.3. Содержания основных неорганических анионов и катионов во всех объектах невысокие.

Таблица 1

**Основные гидрохимические характеристики  
изучаемых природных вод**

Показатель	Болото 1	Болото 2	Река 1	Река 2	Озеро 1	Озеро 2	Озеро 3
рН	4,2	4,4	6,3	6,5	7,3	5,7	7,0
æ, мкСм/см	93	86	54	45	31	23	36
К, мг/л	0,7	0,5	0,8	0,5	1,2	0,8	3,5
Na, мг/л	1,0	1,5	1,8	2,2	3,4	3,5	5,9
Ca, мг/л	4,2	4,1	3,9	20,0	17,5	1,6	13,5
Mg, мг/л	0,7	0,8	0,6	5,3	4,9	0,5	5,8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	1,5	2,1	5,6	7,3	33,1	15,7	63,4
Cl <sup>-</sup> , мг/л	5,1	4,1	2,6	0,2	н.о.	3,2	4,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	4,9	3,5	1,2	0,4	4,9	5,1	13,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0,2	0,2	н.о.	0,4	н.о.	0,1	0,5

Озеро 2 является верховым озером с преимущественно атмосферным питанием, что определяет химический состав его поверхностных вод, которые характеризуются самыми низкими значениями почти всех гидрохимических показателей.

Болотные воды характеризуются наибольшим содержанием растворенного органического углерода (РОУ) и гуминовых веществ (таблица 2). В водах рек содержание РОУ

составляет 35–41, а в водах исследованных озер — 17–28 мг/л. Вместе со снижением содержания РОУ и гуминовых веществ в ряду болота — реки — озера происходит изменение его качественного состава, о чем свидетельствуют снижение величин C/N, SUVA<sub>254</sub> и увеличение отношения E<sub>254</sub>/E<sub>436</sub>. Полученные значения этих показателей говорит о том, что в водах болот и рек преобладает гидрофобная часть органического вещества (SUVA<sub>254</sub>>4), в основном, аллохтонного происхождения (более высокие значения C/N и E<sub>254</sub>/E<sub>436</sub>) (Iliina et al., 2014).

Таблица 2

**Содержания растворенного органического углерода, гуминовых веществ (ГВ) и значения показателей C/N, SUVA<sub>254</sub> и E<sub>254</sub>/E<sub>436</sub> изучаемых вод**

Объект	РОУ, мг/л	ГВ, мг/л	C/N	SUVA <sub>254</sub>	E <sub>254</sub> /E <sub>436</sub>
Болото 1	114,7	97	92	5,0	38,2
Болото 2	82,9	65	74	4,9	32,1
Река 1	41,1	18	37	4,5	25,0
Река 2	35,7	20	34	4,3	23,2
Озеро 1	27,6	17	42	3,8	15,0
Озеро 2	17,7	12	22	3,2	14,0
Озеро 3	18,3	15	19	3,4	14,5

Изучение распределения органического вещества в природных водах по размерным фракциям свидетельствует о преобладании в озерах низкомолекулярного органического вещества — доля фракции РОУ меньше 1 кДа составляет 69–92 % (рис. 1). В болотных водах большая часть органического углерода представлена фракцией 100 кДа — 0,4 мкм (37 и 42 %), доля фракции <1 кДа РОУ составила 18 и 17 %. В водах рек доминирует ОВ меньших размеров, 32 и 36 % органического углерода представлено фракцией 10–100 кДа в реке 1 и реке 2, соответственно.

Содержание микроэлементов в исследованных природных водах приведено в таблице 3. Наибольшие содержания всех изученных металлов (Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb) найдены в болотных водах. Во всех отобранных пробах наблюдается большое количество Fe (1,35–6,30 мг/л), что является закономерностью для данной территории. Получено, что Fe присутствует во фракциях

различного размера во всех исследуемых водах (рис. 2). В водах всех болот преобладающей фракцией является 1–100 кДа, которая составила 83 и 64 %. Наибольшее количество железа находится преимущественно во фракции 0,4–100 мкм в водах 1 и 2 реки (86 и 53 %, соответственно). В то время как в водах озера большая часть железа представлено соединениями <1 кДа (65, 75 и 78 %). Для всех исследованных вод найдены достоверные корреляции содержаний Fe и РОУ по фильтратам ( $R = 0,78 - 0,98$ , при  $p < 0,05$  и  $n = 15$ ).

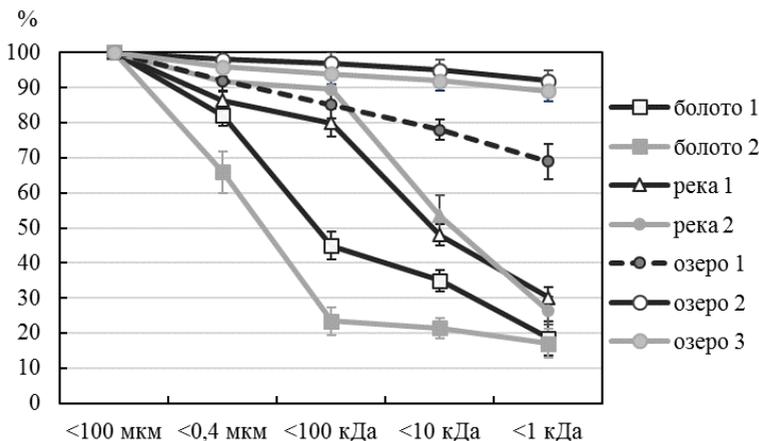


Рис. 1. Распределение РОУ по размерным фракциям в исследованных природных водах

Таблица 3

**Содержания металлов в исследованных природных водах (мкг/л)**

	Болото 1	Болото 2	Река 1	Река 2	Озеро 1	Озеро 2	Озеро 3
Fe	6300	5600	4900	3700	3500	1350	1690
Cu	1,10	1,50	1,10	1,52	1,55	1,62	0,87
Zn	10,0	8,1	4,20	3,00	2,10	4,32	3,40
Cd	0,08	0,06	0,06	0,03	0,01	0,04	0,05
Ni	4,10	3,20	3,00	1,00	2,00	0,22	1,99
Pb	1,80	1,50	1,20	0,80	0,50	0,09	0,22

В природных водах богатых органическим веществом и железом при миграции в результате полимеризации Fe(III) под воздействием различных факторов (например, инсоляции) могут образовываться крупные частицы гидроксида ( $> 0,22$  мкм), что может приводить к тому, что в водах рек железо находится в более крупных фракциях, чем в водах болот (Drozdova et al., 2020).

При фильтрации природных вод содержание Pb, Ni, Cu, Zn и Cd постепенно уменьшается (рис. 2). В водах рек и озер для всех рассматриваемых металлов преобладающими являются соединения  $<1$  кДа ( $> 38\%$ ). В водах болот преобладающей фракцией является  $<1$  кДа для Ni, 1–10 кДа для Zn и Cd, 10–100 кДа для Pb и 10 кДа — 0,4 мкм для Cu. Распределение металлов по различным фракциям коррелируют с распределением Fe в исследуемых водных объектах ( $R_{Me-Fe} = 0,86 - 0,99$ ), как и с РОУ, хотя эта зависимость выражена слабее ( $R_{Me-POУ} = 0,78 - 0,98$ ).

Проведенные исследования показали, что в ряду болота — реки — озера вместе со снижением содержания РОУ происходит изменение его качественного состава, уменьшается доля высокомолекулярных соединений и возрастает количество гидрофобного органического вещества.

Результаты ультрафильтрации вод свидетельствуют о том, что все изученные элементы (Fe, Pb, Ni, Cu, Zn и Cd) в водах озер и рек преимущественно находятся во фракции  $<1$  кДа, а в водах болот преобладают более высокомолекулярные соединения всех металлов, за исключением никеля.

*Благодарности: исследование выполнено при поддержке РНФ проект № 19-77-00017.*

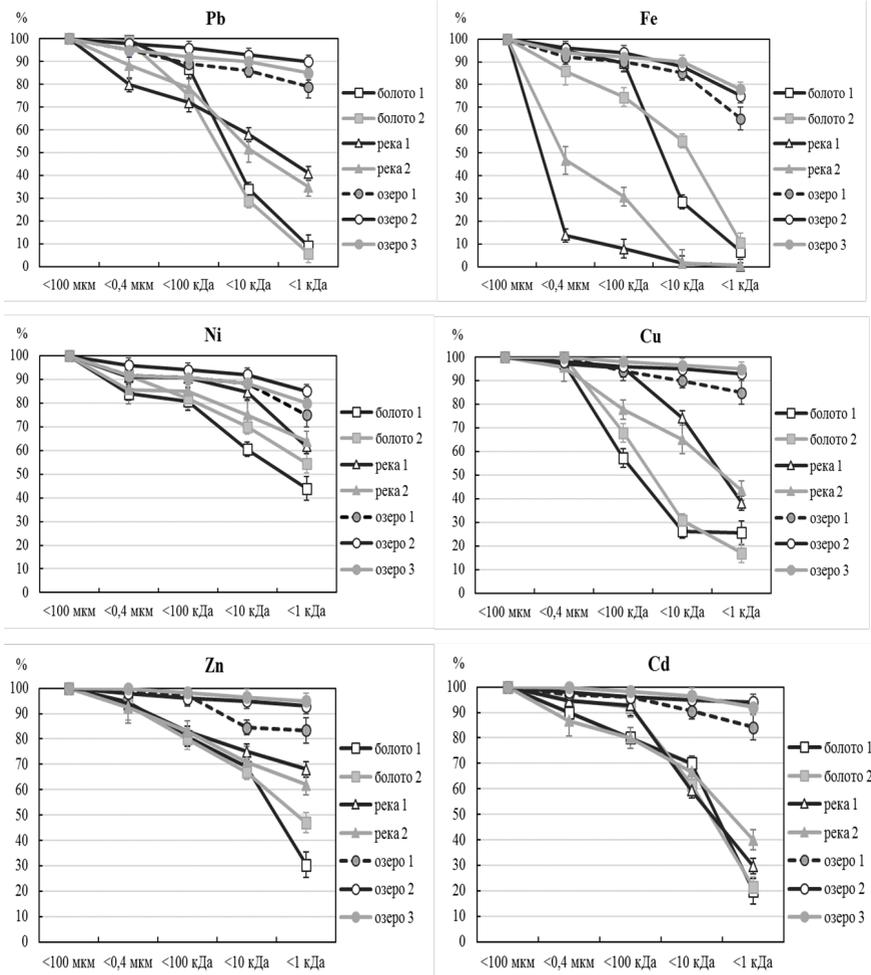


Рис. 2. Распределение металлов по размерным фракциям в исследованных природных водах

### Список литературы

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 413 с.
2. Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем. Соровский образовательный журнал, 1998, № 5, с. 23–29.

3. Линник П. Н., Васильчук Т. А., Линник Р. П., Игнатенко И. И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции. Методы и объекты химического анализа, 2007, т. 2, № 2, с. 130–145.

4. Drozdova O. Yu., Aleshina A. R., Tikhonov V. V., Lapitskiy S. A., Pokrovsky O. S. 2020. Coagulation of organo-mineral colloids and formation of low molecular weight organic and metal complexes in boreal humic river water under UV-irradiation. *Chemosphere*, 250: 26216.

5. Ilina S. M., Drozdova O. Yu., Lapitskiy S. A. Alekhin Yu. V., Demin V. V., Zavgorodnyaya Yu. A., Shirokova L. S., Viers J., Pokrovsky O. S., 2014. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-mire-river and terminal lake of a boreal watershed. *Org. Geochem.* 66, 14-24.

6. Pokrovsky O. S., Viers J., Shirokova L. S., Shevchenko V. P., Filipov A. S., Dupré B. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology*, 273 (1–2), 2010. P. 136-149.

7. Sakan S. M., Sakan N. M., Đorđević D. S. Trace element study in Tisa River and Danube alluvial sediment in Serbia. *International Journal of Sediment Research*. Vol. 28, Issue 2, 2013, p. 234–245.

8. Sheng G. P., Zhang M. L., Yu H. Q. (2007). A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 592(2). P. 162–167.

**Изучение распределения  
элементов во фракциях различной  
размерности в поверхностных водах  
с применением фильтрационных  
методов**

**Distribution of elements in various  
fractions of natural waters using  
filtration methods**

Хвостикова (Ивлева) Е. А.  
*Московский государственный универси-  
тет имени М. В. Ломоносова, Геологиче-  
ский факультет*  
E-mail: lendrover@list.ru

Khvostikova (Ivleva) E. A.  
*Lomonosov Moscow State University,  
Faculty of Geology*  
E-mail: lendrover@list.ru

**Аннотация.** Исследован химический состав поверхностных вод двух объектов различной трофности. Проведен ряд фильтрационных экспериментов без замены мембраны (непрерывная фильтрация), позволяющих определить соотношение микроэлементов во взвешенных и растворенных фракциях. Определены микроэлементы, совместно мигрирующие в изучаемых объектах.

**Ключевые слова.** Фильтрация, непрерывная фильтрация, взвешенное вещество, микроэлементный анализ, трековые мембраны.

**Abstract.** The chemical composition of surface waters of two objects with different trophic composition is studied. Filtration experiments were carried out without replacing the membrane (continuous filtration). This allowed us to determine the correlation of trace elements in colloidal and dissolved fractions. The trace elements that migrate together in the studied objects are determined.

**Keywords.** Filtration, continuous filtration, suspended matter, trace element analysis, track membranes.

Для изучения распределения частиц в природной воде по фракциям различной размерности в геохимии часто используют фильтрационные методы, в частности методы мембран-

ного разделения (Benoit, 1995; Dupre et al., 1999; Hoffman et al., 2000; Howe et al., 2002; Yuan et al., 1999). Они основаны на разделении веществ в растворах при фильтрации через полупроницаемые мембраны. В большинстве случаев разделение фракций природных вод осуществляется методом каскадной фильтрации (Алехин и др., 2010; Pina et al., 2013). В этом случае вода последовательно пропускается сначала через грубопористый фильтр, а по мере ухудшения фильтрационных свойств (снижения объемной скорости фильтрации) через мембрану с меньшим номиналом пор. Анализ особенностей метода каскадной фильтрации с заменой разделяющих перегородок привел к рассмотрению метода исследования динамики разделения без замены исходной мембраны, с непрерывно формирующимся слоем осадка (непрерывная фильтрация). Процесс разделения элементов с использованием такого метода фильтрации описан в данной работе.

Для исследования элементного состава природных вод и распределения фракций по взвешенным и растворенным формам, были выбраны 2 объекта с различной степенью трофности: дистрофное озеро Игнатково и эвтрофное озеро Ершевик (Владимирская область). Водные пробы для проведения анализов были отобраны в осенний период 2016 года. Для проведения фильтрационного эксперимента собиралась установка, состоящая из контейнера (материал — полипропилен), куда полностью погружался фильтр (фильтр-пластина, запаянная по периметру пластиковой окантовкой, площадью 231,6 см<sup>2</sup>), а затем проба воды. После прохождения через фильтр-пластину, вода попадала в нижнюю ёмкость с пробоприёмником. Фильтрация осуществлялась без прилагаемого давления и без перемешивания, защемленный воздух из фильтра был удален. В качестве фильтра использовался ядерный трековый фильтр ФиТреМ-0,45 фирмы ИННИТ (Дубна).

Фильтрация большеобъемных проб заключалась в непрерывном пропускании 30 литров воды через фильтр и отборе 50 мл водной пробы в точках 5; 11; 21; 30 литров. В пробах были определены содержания Li, B, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pb, U, Ti, V, Cr, Co, As, Na, Mg, Ca, K, Fe, P. Определения проводились на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Посредством расчета критерия Пирсона были выделены ассоциации эле-

ментов, совместно мигрирующие в природной воде изучаемых объектов.

*Водные пробы и фильтраты озера Ершевик (большеобъемные пробы)*

Для озера Ершевик в ходе фильтрационных экспериментов были выделены следующие группы: элементы, значительно связанные со взвешенным веществом (>30 % элемента во фракции больше 0.45 мкм) — Fe, Pb, V, Cr, Mo, As, Zr, U, Y, Co и незначительно (<30 %) — Na, K, Ca, Mg, Sr; и элементы, присутствующие в растворенном виде, не задерживающиеся на фильтрах — Li, B, Rb. Доля элементов во взвешенной фракции составляет (в %): Fe — 97, V — 89, Y — 87, Zr — 78, Co — 75, Pb — 66, As — 63, Cr — 49, U — 47, Mo — 32, Na — 21, K — 8, Ca — 7, Mg — 4, Sr — 4. Совместно в озере Ершевик мигрируют Fe, V, U, Y, Zr, Co, As. Вид кривых распределения элементов в исходной воде и фильтрах показан на *рисунке 1*. В последовательных фильтрах часть элементов не меняет концентрацию на протяжении 30 литров — K, Mg, Ca, Na, Mo, V; для Cr, As наблюдается увеличение концентрации в фильтрате; содержания Fe, U, Y, Co, Pb уменьшаются по мере фильтрации.

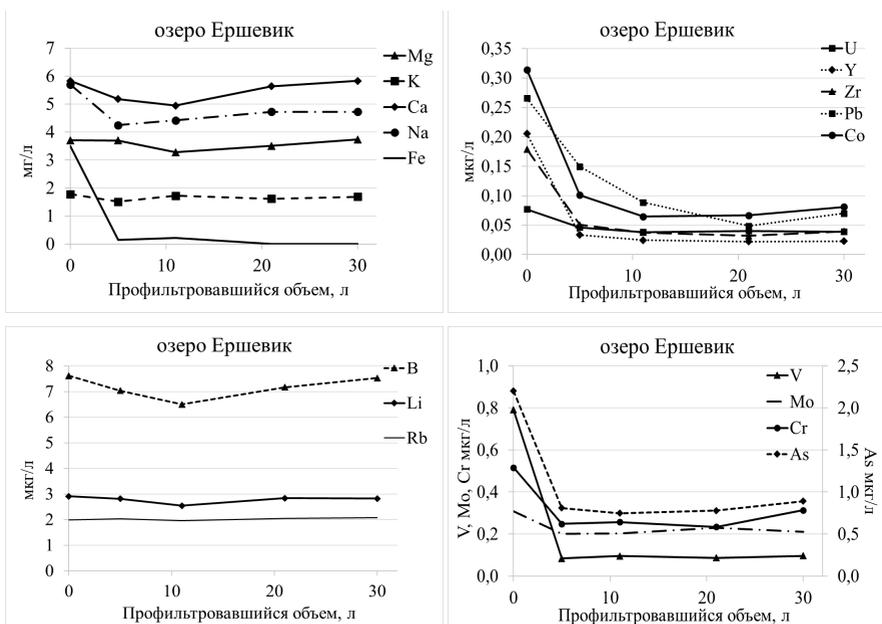


Рис. 1. Концентрации элементов в исходной воде (точка 0) и последовательных фильтрах (точки 5-30) для озера Ершевик

*Водные пробы и фильтраты озера Игнатково (больше-объемные пробы)*

По распределению в процессе фильтрации для озера Игнатково можно выделить следующие группы: элементы, значительно связанные со взвешенным веществом (>30 % элемента во фракции больше 0.45 мкм) — Fe, Y, Cr, Mo и незначительно (<30 %) — Na, K, Ca, Mg, Pb, V, As; элементы, присутствующие в растворенном виде, не задерживающиеся на фильтрах — Li, Rb, Co; элементы, содержания которых ниже пределов обнаружения — B, U, Sr. Доля элементов, связанных со взвешенными веществами составляет (в %): Fe — 87, Y — 60, Mo — 56, Cr — 41, As — 23, Na — 17, Pb — 17, K — 15, Mg — 15, Ca — 13, V — 10. Совместно в озере Игнатково мигрируют Fe, Mo; V, Zr. Вид кривых распределения элементов показан на рисунке 2. В последовательных фильтрах растет содержание As; уменьшается концентрация Fe, Pb, Cr; содержания Ca, Na, Mg, K, V остаются практически постоянными.

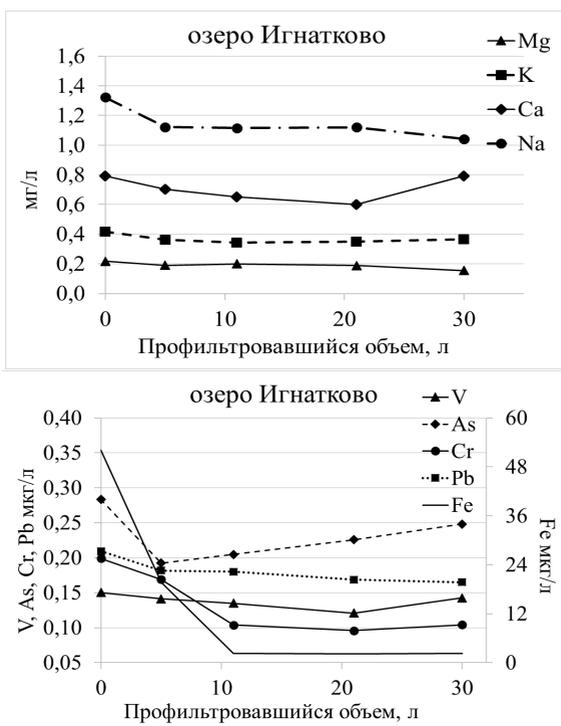


Рис. 2. Концентрации элементов в исходной воде (точка 0) и последовательных фильтрах (точки 5-30) для озера Игнатково

Сопоставляя содержания в исходной воде и фильтрах, можно выделить закономерности:

1. Доля элементов, связанных с фракцией коллоидной размерности больше в эвтрофном озере Ершевик, нежели в дистрофном озере Игнатково.

2. Железо присутствует преимущественно во взвешенной фракции в воде изучаемых объектов. Доля железа во взвешенной фракции в Ершевике 97 % и в Игнатково 87 %.

3. Такие элементы, как Cr, V, Cd, Zr, Y, Co, As, Ti, Pb контролируются миграцией железа. Процент выведения на фильтре этих элементов коррелирует с процентом железа во взвешенной фракции.

4. Содержания некоторых элементов в фильтрах изменяется. Это можно связать с прохождением через фильтр

в первый момент более мелких частиц, последующим забиванием пор мембраны коллоидным веществом, накоплением слоя осадка, процессами ионного обмена и т.д.

5. В последовательных фильтрах часть элементов не меняет концентрацию на протяжении 30 литров — К, Mg, Ca, Na, V; для As наблюдается увеличение концентрации в фильтрате; содержания Fe, Cr, Pb уменьшаются по мере фильтрации.

*Благодарности: за помощь в обработке данных автор благодарит Алехина Ю. В., Козаченко Е. А. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-35-90088, № 19-05-00519.*

### **Список литературы**

1. Алехин Ю. В., Ильина С. М., Лапицкий С. А., Ситникова М. В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны. Вестник Московского университета. Серия 4. Геология, 2010. Т. 6(4). С 49–55.

2. Benoit G. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in freshwaters based on ultraclean technique analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995. V. 59. P. 2677–2687.

3. Dupre B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Benezeth P., Vervier Ph., Braun J.-J. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 1999. V. 160. P. 63–80.

4. Hoffmann S. R., Shafer M. M., Babiarez C. L., Armstrong D. E. A critical evaluation of tangential-flow ultrafiltration for trace metal studies in freshwater systems. 1. Organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2000. V. 34. P. 3420–3427.

5. Howe K. J., Clark M. M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environmental Science & Technology*, 2002. V. 36. P. 3571–3576.

6. Ilina S. M., Poitrasson F., Lapitskiy S. A., Alekhin Y. V., Viers J., Pokrovsky O. S. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013. V. 101. P. 96–111.

7. Yuan W, Zydney A. L. Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 1999. V. 157. P. 1–12.

## Дегградация гуминовых кислот при гидропиролизе

### Degradation of humic acid at hydropyrolysis

Русакова М.-А.\*, Дроздова О. Ю.  
*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Геологический факультет*  
*\*E-mail: greenkrok@ya.ru*

Rusakova M.-A.\*, Drozdova O. Yu.  
*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology*  
*\*E-mail: greenkrok@ya.ru*

**Аннотация.** Были получены экспериментальные данные по термической деструкции щелочных растворов гуминовых кислот (ГК) при 250 °С. Проведенные эксперименты показали, что в процессе гидропиролиза около 80 % ГК подвергается трансформации не зависимо от концентрации их в растворе (в диапазоне 400–1000 мг/л). При этом происходит два процесса: минерализация ГК с образованием газа и осадкообразование.

**Ключевые слова.** Гуминовые кислоты, спектрофотометрия, гидропиролиз, дегградация, миграция элементов, накопление металлов, гидротермальные условия.

**Abstract.** Experimental data of the thermal destruction of alkaline solutions of humic acids (HA) at 250 °C were obtained. Experiments have shown that about 80 % of HA undergoes transformation in the process of hydropyrolysis, regardless of their concentration in the solution (in the range of 400–1000 mg/L). In this case, two processes occur: mineralization of HA with the formation of gas and sedimentation.

**Keywords.** Humic acids, spectrophotometry, hydropyrolysis, degradation, element migration, metal accumulation, hydrothermal conditions.

Гуминовые вещества широко распространены в природе и является главным органическим компонентом почв. Для гумусовых кислот характерна высокая биохимическая и термодинамическая устойчивость, что обуславливает их определяющую роль в миграции элементов. Гуминовые кислоты

и фульвокислоты имеют множество различных функций, например, они образуют прочные растворимые комплексные соединения с ионами металлов, тем самым повышая миграционную способность металлов в земной коре. Возможно, перенос ионов металлов гуминовыми кислотами может быть так же связан с накоплением металлов в месторождениях гидротермального типа (Варшал, 1984).

Целью работы было исследование процесса гидропиролиза гуминовых кислот и оценка их термической устойчивости.

Было изучено поведение гумата калия (ГК) в условиях, близким к гидротермальным — эксперименты проводили при температуре 250 °С и давлении 1 атм. В экспериментах использовали коммерческий препарат «Powhumus» (гумат калия из леонардита, производства «Humintech GmbH», Германия). Подробные характеристики данного препарата приведены в работе Семенова (2009).

В наших экспериментах по 10 мл раствора ГК заливали в автоклавы, которые выдерживали в течение 7 дней при температуре 250 °С. После открывания автоклавов пробы растворов отбирались в полипропиленовые пробирки. Для оценки трансформации гуминовой кислоты определяли её содержания в растворах до и после нагревания. Содержания гуминовых кислот в пробах определяли по реакции комплексообразования их с красителем Толуидин синий (Sheng et al., 2007). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Portlab 511 UV/Vis.

Измерения ГК проводили в диапазоне 5–40 мг/л. Верхний предел определен по линейному участку зависимости интенсивности от концентрации, после 50 мг/л зависимость становится нелинейной (рис. 1).

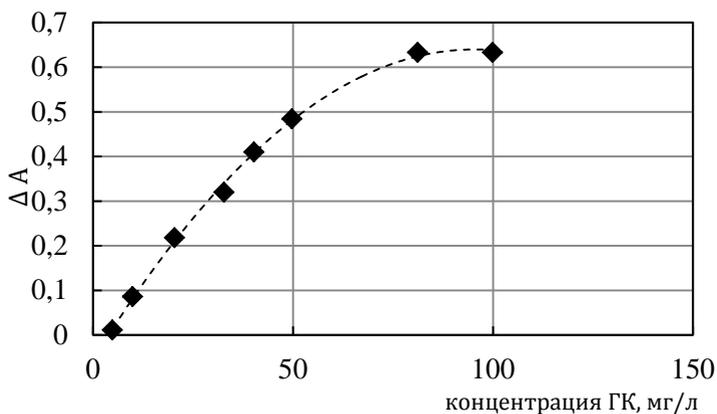


Рис. 1. Зависимость  $\Delta A$  от концентрации ГК в растворе

Полученные в ходе проведенных экспериментов результаты в обобщенном виде приведены в *таблице 1*. В экспериментах с концентрациями ГК 100 и 250 мг/л не удалось определить количество ГК, оставшееся в растворе после гидропирилиза, т.к. оно составило менее 5 мг/л. Во всех остальных экспериментах не зависимо от концентрации ГК степень их деградации составила в среднем  $79 \pm 3 \%$ .

Таблица 1

**Содержания ГК в растворе до и после гидропирилиза**

Исходная концентрация, мг/л	Концентрация после гидропирилиза		Среднее значение, %
	мг/л	%	
400	70	18	21
	102	25	
500	140	28	24
	96	19	
600	111	18	18
	103	17	
800	201	25	22
	149	19	
1000	238	24	18
	120	12	

В ходе экспериментов происходило выделение газа (наблюдались пузырьки в растворе и на стенках пробирок) и образование осадка. Это согласуется с данными полученными Варшал с соавторами (1983) в экспериментах с фульвокислотами при 200 и 250 °С. Они выделяли два основных процесса при термической трансформации фульвокислот в растворе: деструкция вплоть до CO<sub>2</sub> и конденсация до образования осадка с частичным декарбоксилированием.

*Благодарности: авторы выражают благодарность сотруднику кафедры геохимии геологического факультета МГУ проф. Бычкову А. Ю. за помощь в постановке экспериментов. Исследование выполнено при поддержке РФФИ проект № 18-05-00162.*

### **Список литературы**

1. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Баранова Н. Н. Геохимия. 1984. №2. С. 279–283.
2. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кощева И. Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В кн.: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. 1993. С.97–117.
3. Семенов А. А. Влияние гуминовых кислот на устойчивость растений и микроорганизмов к воздействию тяжелых металлов. Дисс. канд. биол. наук. Москва, 2009. 132 с.
4. Sheng Guo-Ping, Zhang Meng-Lin, Yu Han-Qing. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 2007. V. 592, I. 2, P. 162–167.

**Влияние фракций гуминовых кислот  
с разной молекулярной массой  
на рост *Scenedesmus obliquus*  
и выживаемость *Daphnia magna***

**Effect of fractions of humic acids  
with different molecular mass  
on *Scenedesmus obliquus* growth  
and *Daphnia magna* mortality**

Тихонов В. В.<sup>1\*</sup>, Дроздова О. Ю.<sup>2</sup>, Воронова Е. Н.<sup>3</sup>, Воробьева О. В.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет Почвоведения

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Геологический факультет

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Биологический факультет

<sup>4</sup> ФГБНУ «ВНИИРО»

\*E-mail: vvt1985@gmail.com

Tikhonov V. V.<sup>1\*</sup>, Drozdova O. Yu.<sup>2</sup>, Voronova E. N.<sup>3</sup>, Vorobieva O. V.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Soil Science

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Biology

<sup>4</sup> Russian Federal Research Institute Of Fisheries and Oceanography

\*E-mail: vvt1985@gmail.com

**Аннотация.** Исследовано влияние разных фракций гуминовых кислот (ГК), выделенных из препарата Aldrich, на выживаемость дафний *Daphnia magna* и численность водорослей *Scenedesmus obliquus* в концентрациях по углероду 0,001–1 мг/л. Все фракции ГК (>30, 10–30,

3–10, 1–3, <1 кДа) либо не влияли, либо повышали выживаемость дафний. Фракция 10–30 кДа наиболее сильно повышала выживаемость дафний по сравнению с контролем. Нативная ГК и ее высокомолекулярные фракции ГК (>30, 10–30 кДа) в низких концентрациях (0,001 и 0,01 мг/л) подавляли рост водорослей. Наибольший прирост водорослей наблюдался при добавлении фракций >30, 10–30 кДа в концентрации 1 мг/л и фракций <1 кДа во всех концентрациях.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, РОВ, фракции, дафнии, водоросли, биологическая активность, питание

**Abstract.** The effect of different fractions of humic acids (HAs) isolated from the Aldrich preparation on the mortality of *Daphnia magna* and the number of *Scenedesmus obliquus* at concentrations of 0.001–1 mg/L was studied. All HAs fractions (>30, 10–30, 3–10, 1–3, <1 kDa) either had no effect or reduced the mortality rate of *Daphnia*. Fraction 10–30 kDa most strongly reduced the mortality of *Daphnia* in comparison with the control. The greatest increase in algae was observed with the addition of fractions > 30, 10–30 kDa at a concentration of 1 mg/L and fractions <1 kDa at all concentrations.

**Keywords:** humic substances, DOM, fractions, daphnia, algae, biological activity, nutrition.

В пресноводных водоемах органическое вещество большей частью представлено гуминовым веществом (Stevenson, 1994), которое прямыми и косвенными путями влияет на ее обитателей (Jones, 1992). Имеется множество работ по механизмам влияния гуминовых веществ на водоросли и дафний (Steinberg et al., 2006), однако, недостаточно работ, которые исследуют связь активности данных веществ с их молекулярной структурой. Например, известно, что низкомолекулярные гуминовые вещества могут проникать в высшие растения (Nardi et al., 2002, Muscolo et al., 2006), а также участвовать в питании дафний (Bouchnaka, Steinberg, 2010). Исследований фракций ГК на рост водорослей нами обнаружено крайне мало и они противоречивы (Tulonen et al., 1992). Целью исследования было изучать влияние фракций гуминовых кислот с разной молекулярной массой на рост *Scenedesmus obliquus* и выживаемость *Daphnia magna*.

В работе использовались стандарты гуминовых кислот (ГК) фирмы Aldrich (cas № 1415-93-6), растворенные в 0,01 М NaOH и доведенные до pH 6 с помощью 1 М HCl. Разделение ГК на фрак-

ции проводили методом ультрафильтрации с помощью установки фирмы Amicon и фильтров Millipore с размером пор 1,3, 10 и 30 кДа. В эксперименте исследовали исходную ГК, а также ее следующие фракции ГК: <1 кДа, 1-3 кДа, 3-10 кДа, 10-30 кДа, >30 кДа, в концентрациях по углероду 0,001 ppm, 0,01 ppm, 0,1 и 1 ppm.

Исследования проводили на лабораторной культуре пресноводных рачков *Daphnia magna* (Anomopoda, Daphniidae), широко использующихся в биотестировании и водной токсикологии для оценки антропогенных воздействий. Партеногенетических самок культивировали в соответствии с общепринятыми методическими указаниями (ЕРА, 2002, Жмур, 2007). Для проведения экспериментов готовили серию растворов ГК на дистиллированной воде. Рачков в возрасте до 24 час помещали в опытные емкости исследуемых концентраций из расчета 4 особи на 10 мл раствора в пятикратной повторности. Таким образом, общая выборка молоди дафний для исследования одной концентрации составляла 20 особей. В качестве контроля использовали дафний из того же помета, что и опытная выборка, находящихся в чистой воде без добавления исследуемых веществ. В ходе опытов растворы не меняли. Во время опытов рачков не кормили. Наблюдения продолжались в режиме острого опыта в течение 96 часов. В конце эксперимента фиксировали выживаемость особей.

В качестве объекта исследования выбрана пресноводная зеленая водоросль *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Kutzing. Предварительное культивирование альгологически чистой культуры водорослей проводили на среде Тамия в разведении 1/2. Состав среды:  $\text{KNO}_3$  — 5 г/л,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 2,5 г/л,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — 1,25 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 0,003 г/л,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  — 0,037 г/л, раствор микроэлементов — 1 мл/л. Раствор микроэлементов (состав):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 2,86 г/л,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — 1,81 г/л,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — 0,222 г/л,  $\text{MoO}_3$  — 176,4 мг/10л,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  — 229,6 мг/10л. Для проведения экспериментов с гуминовыми кислотами водоросли пересаживали на среду Тамия в разведении 1/40, из которой были удалены фосфаты и  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Для поддержания постоянных значений pH в среду также был добавлен буферный раствор НЕРЕС. Конечная концентрация НЕРЕС в среде  $10^{-3}$  М. pH среды составляла 7,5. Перед пересадкой инокулят отмывали от полной среды трехкратным центрифугированием со средой Тамия 1/40, не содержащей фосфаты и  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

Водоросли выращивали в конических колбах объемом 50 мл при непрерывном облучении светодиодными лампами (LED) интенсивностью 20 мкМ квантов/м<sup>2</sup>. С при температуре 22 °С в накопительной культуре. Численность водорослей определяли по содержанию хлорофилла в клетках (Маторин и др., 2010). Измерение спектров поглощения суспензий водорослей в диапазоне от 350 нм до 850 нм проводили на однолучевом спектрофотометре с интегрирующей сферой на базе спектрометра USB2000 (Ocean Optics, USA). Спектр поглощения суспензии водорослей вычисляли из двух спектров ослабления света, полученных при установке кюветы с образцом на разных расстояниях от интегрирующей сферы, что позволяло определить и рассеяние света на образце (Merzlyak, Nagvi, 2000). Начальная концентрация водорослей составляла 0,075–0,11 единиц оптической плотности на длине волны 678 нм (относительное содержание хлорофилла), что соответствовало численности 185–230 тыс. клеток/мл.

Измерения спектров поглощения хлорофилла проводили сразу после добавления гуминовых кислот через 72 часа после начала инкубации. Повторность в эксперименте — 4.

Все фракции ГК либо не влияли, либо повышали выживаемость дафний (*рис. 1*). Выявлено, что фракции 10–30 кДа наиболее сильно увеличивали выживаемость дафний (все концентрации достоверно повышали выживаемость по сравнению с контролем), фракции 3–10 кДа, 1–3 и <1 кДа, также повышали выживаемость, но не во всех концентрациях и в небольших количествах. Исходная ГК и фракция >30 кДа не влияли достоверно на выживаемость дафний.

Высокомолекулярные фракции (>30 кДа, 10–30 кДа), а также нативная ГК, подавляли рост водорослей в низких концентрациях и стимулировали в концентрациях 0,1 и 1 мг/л, фракции 3–10 и 1–3 кДа либо стимулировали рост, либо не влияли, а фракции <1 кДа во всех случаях стимулировали рост (*рис. 2*).

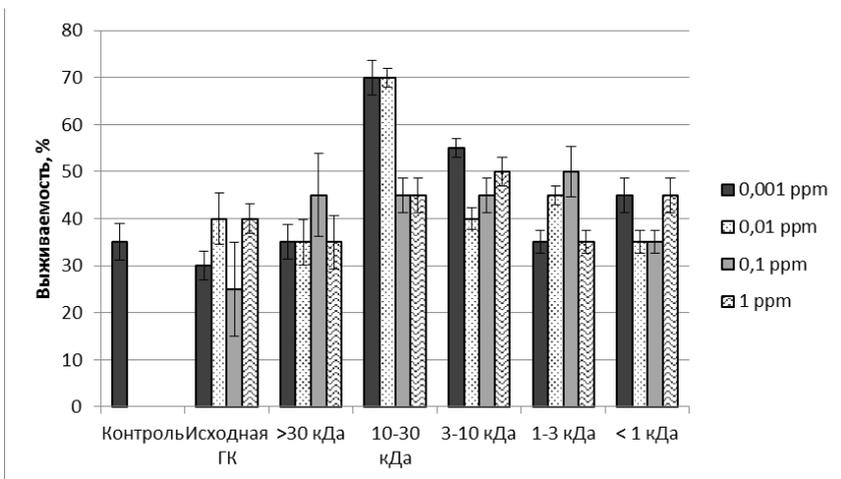


Рис. 1. Влияние фракций гуминовых кислот на выживаемость *D. magna* после 96 часов инкубации

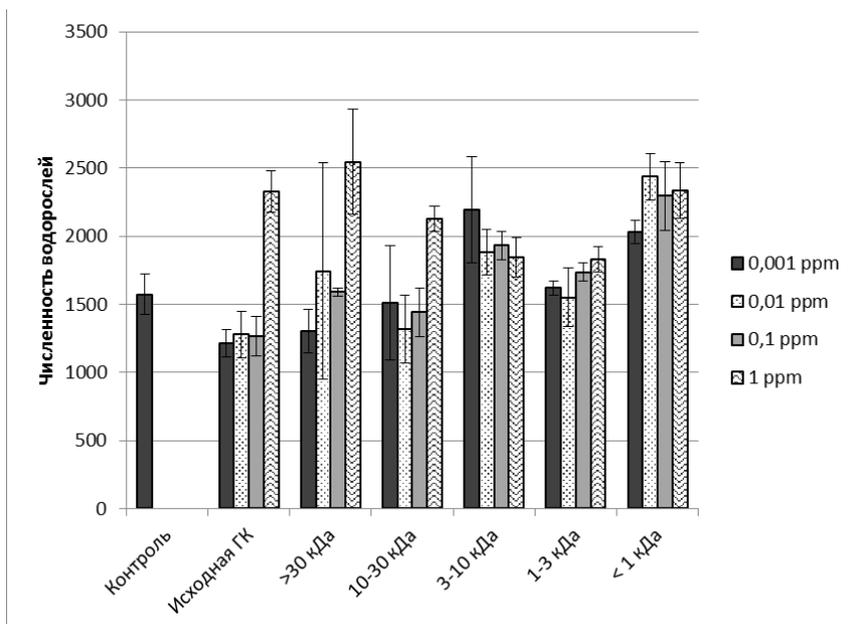


Рис. 2. Влияние фракций гуминовых кислот на рост *S. obliquus* после 72 часов инкубации

В работе впервые показана влияние разных молекулярных фракций ГК на выживаемость дафний и численность водорослей. Ранее было показано не прямое влияние фракций ГК на организмы путем связывания тяжелых металлов (Watanabe et al., 2017) и уменьшении их токсичности для дафний. По-видимому, для дафний, как фильтраторов фактор размера молекул не имеет значения, и одним из главных выступает фактор химического строения молекул, входящих в ассоциацию фракции. Для водорослей, напротив, мы видим четкую отсечку на границе 1 кДа, по-видимому, часть «полезных» для клетки молекул может попадать внутрь и влиять на ее метаболизм. Ранее было показано положительное влияние высокомолекулярных фракций РОВ 10-100 кДа на рост динофлагеллят, в отличие от низкомолекулярной фракции (1-10 кДа) (Fagerberg et al., 2009), однако, в данном исследовании РОВ тестировали в одной концентрации. Удивительным, на наш взгляд, является факт разнонаправленного влияния на рост водорослей высокомолекулярных фракций ГК (>30, 10-30 кДа), высокие концентрации которых стимулировали рост, а низкие, напротив, подавляли. По-видимому, даже внутри фракций, имеется сильная химическая неоднородность, которую следует еще изучить и понять.

*Благодарности: исследование выполнено при поддержке РФФ проект № 19-77-00017.*

### **Список литературы**

1. Жмур Н. С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. 2-е изд., испр. и доп. — М.: АКВАРОС. 2007. 52 с. (ФР 1.1.39.2007-03-222).
2. Маторин Д. Н., Осипов В. А., Яковлева О. В., Погосян С. И. Определение состояния растений и водорослей по флуоресценции хлорофилла: Учеб.-метод. пособие — М.: МАКС Пресс, 2010. 116 с.
3. Bouchnaka R. Steinberg C. E. W. Modulation of longevity in *Daphnia magna* by food quality and simultaneous exposure to dissolved humic substances. *Limnologia*, 2010. V. 40. I. 2. P. 86–91.
4. EPA-821-R-02-012. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms.

5. Fagerberg T., Carlsson P., Lundgren M. A large molecular size fraction of riverine high molecular weight dissolved organic matter (HMW DOM) stimulates growth of the harmful dinoflagellate *Alexandrium minutum*. Harmful Algae, 2009. V. 8. P. 823–831.
6. Merzlyak M., Naqvi R. On recording the true absorption and scattering spectrum of a turbid sample: application to cell suspensions of the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2000. V. 58. P. 123–129.
7. Muscolo A., Sidari M., Attina E., Francioso O., Tugnoli V., Nardi S. Biological activity of humic substances is related to their chemical structure. Soil Science Society of America Journal, 2007. V. 71. P. 75–85.
8. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. Physiological effects of humic substances on higher plants. Soil Biology and Biochemistry, 2002. V. 34. P. 1527–1536.
9. Jones R. The influence of humic substances on lacustrine planktonic food chains. Hydrobiologia, 1992. V. 229. P. 73–91.
10. Steinberg C. E. W., Kamara S., Prokhotskaya V. Yu., Manusadžianas L., Karasyova T., Timofeyev M., Zhang J., Paul A., Meinelt T., Farjalla V. F., Matsuo A. Y. O., Burnison B. K., Menzel R. Dissolved humic substances — ecological driving forces from the individual to the ecosystem level. Freshwater Biology, 2006. V. 51. P. 1189–1210.
11. Stevenson F. J. Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reaction. John Wiley & Sons, New York. 1994. 512 p.
12. Tulonen T., Salonen K., Arvola L. Effects of different molecular weight fractions of dissolved organic matter on the growth of bacteria, algae and protozoa from a highly humic lake. Hydrobiology, 1992. V. 229. P. 239–252.
13. Watanabe C., Monteiro A., Gontijo E., Lira V., Bueno C., Kumar N., Fracacio R., Rosa A. Toxicity assessment of arsenic and cobalt in the presence of aquatic humic substances of different molecular sizes. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017. V. 139. P. 1–8.

**Релевантная оценка подвижности  
свинца в почвах в условиях  
техногенного моноэлементного  
загрязнения**

**The relevant evaluation  
of lead mobility in soils under conditions  
of technogenic monoelement pollution**

Яблонская Д. А.\*, Лубкова Т. Н., Шестакова Т. В., Филатова О. Р.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Геологический факультет

\*E-mail: daria.yablonskaya@gmail.com

Yablonskaya D. A.\*, Lubkova T. N., Shestakova T. V., Filatova O. R.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology

\*E-mail: daria.yablonskaya@gmail.com

**Аннотация.** В результате техногенного загрязнения почв свинцом происходит образование в специфически загрязненных почв, характеризующихся высокими валовыми содержаниями металла, иммобилизованного в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Стандартизованная в РФ методика измерений массовой доли подвижных форм металлов завышает оценки подвижности свинца в таких почвах за счет чрезмерной экстрагирующей способности реагента, приводящей к растворению устойчивых в естественных условиях карбонатов и сульфатов свинца. Более релевантные оценки подвижности свинца в специфически загрязненных почвах могут быть получены с использованием экстрагента, учитывающего особенности форм нахождения свинца и характер его соединений с почвенными компонентами.

**Ключевые слова:** специфически загрязненные почвы, свинец, подвижные формы свинца в почвах, ацетатно-аммонийный буферный раствор.

**Abstract.** As a result of technogenic pollution of soils with lead, the formation of specifically contaminated soils, characterized by high total metal contents, immobilized in the form of poorly soluble sulfates and carbonates, occurs. The method for measuring the mass fraction of mobile forms of metals, standardized in the Russian Federation, overestimates the

mobility of lead in such soils due to the excessive extracting ability of the reagent, which leads to the dissolution of lead carbonates and sulfates that are stable under natural conditions. More relevant assessments of the mobility of lead in specifically contaminated soils can be obtained using an extractant that takes into account the peculiarities of the forms of occurrence of lead and the nature of its compounds with soil components.

**Keywords:** specifically contaminated soils, lead, mobile forms of lead in soils, ammonium acetate buffer solution.

Свинец в биосфере занимает приоритетное положение в ряду основных загрязнителей и относится к классу чрезвычайно опасных веществ в атмосферном воздухе (ГН 2.1.6.3492-17), высоко опасных веществ в природных водах (ГН 2.1.5.1315-03) и почвах (ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2511-09).

Природные аномальные содержания свинца в почвах являются результатом формирования коры выветривания свинец-содержащих месторождений, при этом состав аномалии определяется рудно-формационной принадлежностью объектов. Техногенное загрязнение почв свинцом связано с твердыми отходами и выбросами промышленных и транспортных предприятий, а также локально образуется в результате деятельности объектов военного комплекса, спортивно-стрелковых полигонов и охотничьих хозяйств.

В почву свинец попадает преимущественно в виде оксида (для локальных объектов — в металлической форме) и, после взаимодействия с почвенными растворами и компонентами почвенно-поглощающего комплекса, осаждается в виде плохо растворимых соединений либо сорбируется твердой фазой почв (Горбатов, 1988). Наиболее негативные последствия накопления свинца в почвах связаны с существующим риском миграции ионов свинца в сопряженные среды, в первую очередь, природные воды и растительность. Способность свинца к миграции определяется составом его соединений в почвах и, в первую очередь, группой легкоподвижных обменных и оксидных форм, что определяет необходимость их количественной оценки (Ладонин, 2016; Минкина, 2009; Орлов, 2002; Мотузова, 1999 и др.).

В работе рассматриваются аспекты релевантной оценки подвижности свинца в почвах и технозомах в условиях различия генезиса аномальных содержаний и форм поступления загрязнителя, обуславливающих механизмы перераспределения Pb по формам нахождения.

При выполнении работы были исследованы почвы района свинцово-цинкового оруденения (Садонский рудный узел, Северная Осетия) и техноземы двух спортивно-стрелковых полигонов (Дмитровский район Московской области и г. Санкт-Петербург). Образцы представлены супесями рыже-коричневого и серого цвета с соответствующим минеральным составом матрицы — кварц, плагиоклазы, калиевый полевой шпат, гидрослюда, карбонаты. Аномальные содержания свинца в почвах, сформированных над зоной свинцово-цинкового оруденения, образовались в результате окисления сульфидных минералов свинца при формировании вторичных ореолов и потоков рассеяния, в техноземах стрелковых полигонов — в результате окисления металла отстрелянной свинцовой дроби.

Формы нахождения свинца в образцах почв и техноземов определены методами последовательных селективных экстракций по схеме Л. В. Антроповой (1968); подвижные формы металла оценивали согласно стандартизованной в РФ методике (РД 52.18.289-90, экстрагент — ацетатно-аммонийным буферный раствор (ААБ) с рН 4,8, содержащий 108 мл уксусной кислоты на 1 л экстрагента); соотношение Т:Ж = 1:10. Контроль воспроизводимости извлечения выборочно проводили в параллельных сериях.

Содержания свинца в последовательных и единичных экстрактах определяли методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА, анализатор АКВ МК-07, лабораторный комплекс кафедры геохимии МГУ) с контролем результатов методом атомной абсорбции (ААС, спектрометр КВАНТ-2 с ртутно-гидридной приставкой ГРГ 107, лаборатория ОНПАР ИМГРЭ).

Анализ валового содержания свинца в почвах, а также контроль его остаточного содержания после процедуры фракционирования проводили методом РФА-ЭД на спектрометре Thermo Scientific Niton FXL 950. Правильность анализа контролировали с использованием отечественных и зарубежных стандартных образцов состава почв и руд.

Площадное распределение свинца в техноземах зависит от уровня техногенной нагрузки и является крайне неоднородным, содержания варьируют от 100 до 6700 мг/кг в верхнем слое (0–10 см) и от 25 до 560 мг/кг в слое 10–30 см. В исследованных образцах почв районов Pb-Zn оруденения в

целом наблюдается сходная тенденция распределения свинца в вертикальном профиле: в верхнем горизонте (0–10 см) содержания свинца варьируют от 150 до 1500 мг/кг, в среднем составляя 400–500 мг/кг; ниже (10–30 см) — около 80 мг/кг.

Сравнительный анализ уровня содержаний элементов в исследованных почвах свидетельствует, что валовое содержание свинца в технозомах (рис. 1, а) сопоставимо с содержаниями в почвах на площади развития оруденения (рис. 1, б), однако в последнем случае наблюдается комплексный характер загрязнения с превышением уровня ПДК и для сопутствующих рудных элементов — Zn и Cu.

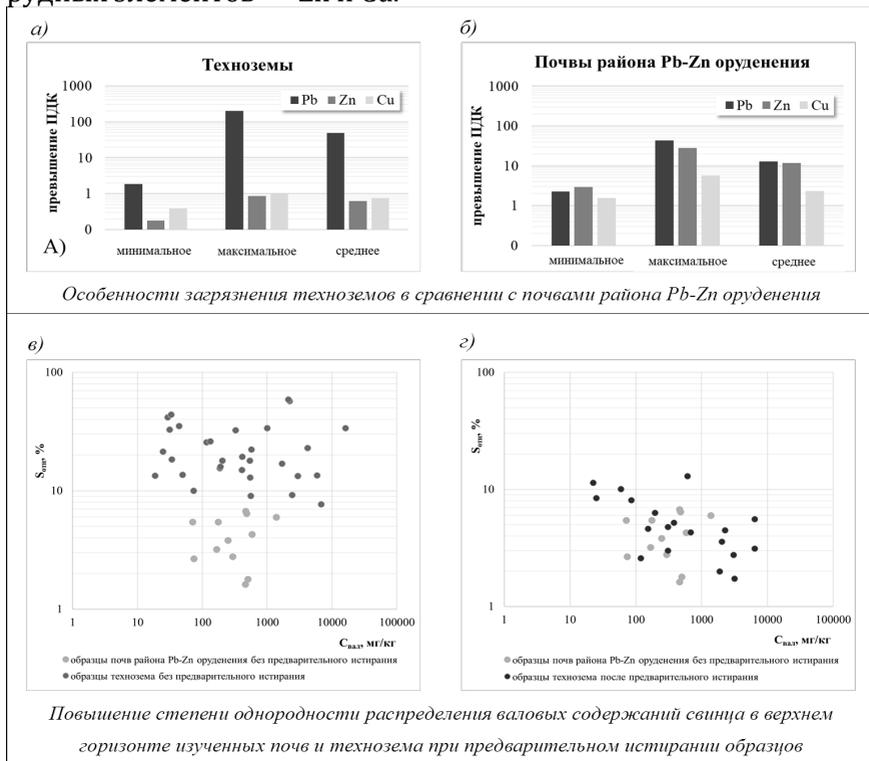


Рис. 1. Сравнительная характеристика почв района Pb-Zn оруденения и технозома

Помимо моноэлементности загрязнения еще одной особенностью изученных техноземов является крайне неравномерное распределение свинца в верхнем горизонте, о чем

свидетельствует величина среднеквадратичного отклонения  $S_{отн}$ , варьирующая от 10 до 60 % (в среднем 15–25 %) (рис. 1, в). Такая значительная неоднородность содержаний свинца в одном образце является серьезной помехой для получения прецизионных результатов при проведении аналитических работ. Снизить уровень неоднородности можно путем истирания проб перед взятием навесок на анализ (рис. 1, г), в результате чего величина среднеквадратичного отклонения  $S_{отн}$  снижается до уровня вариаций в образцах почв района Pb-Zn-оруденения.

Результаты определения состава соединений свинца в технозомах показали, что преобладающими соединениями свинца являются специфически сорбированные формы (в том числе сульфаты и карбонаты), их суммарное содержание достигает 65 % от вала (рис. 2). На долю наиболее легкорастворимых — оксидов и обменных форм свинца — в целом приходится около 15 % от его валового содержания.

Иное распределение по формам нахождения наблюдается в почвах в районе Pb-Zn оруденения — приоритетными здесь являются прочносвязанные соединения с гидроксидами железа (рис. 2), обменные и оксидные формы находятся в следовых количествах (до 4 %), присутствие карбонатных минералов в коре выветривания — кальцита и доломита (в среднем 5–10 %) обуславливает образование карбонатных соединений свинца.

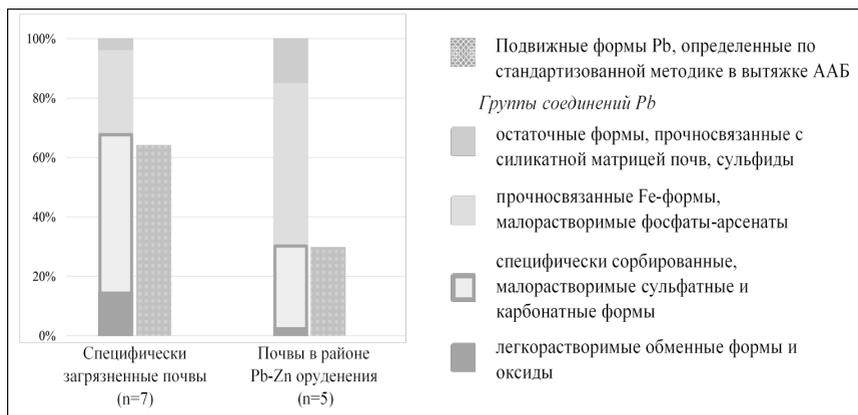


Рис. 2. Группы соединений свинца в почвах и результаты определения его подвижных форм по стандартизированной методике (РД 52.18.289-90)

Таким образом, изученные техноземы могут быть определены как *специфически загрязненные свинцом почвы*, характеризующиеся высокими валовыми содержаниями металла, сопоставимыми с содержаниями в почвах рудных районов, но отличающиеся по фракционному составу его соединений. В зоне окисления сульфидных месторождений при выветривании сульфидных минералов появление ионов свинца происходит одновременно с образованием гидроксидов железа, что обеспечивает их соосаждение и закрепление в почвах. При массовом поступлении свинца в уже сформированные почвы, в условиях ограниченного содержания гидроксидов железа, формируются преимущественно специфически сорбированные, а также карбонатные и сульфатные соединения свинца.

Массовая доля подвижных форм свинца в верхнем горизонте специфически загрязненных почв достигает 65 % от вала, в почвах района свинцово-цинкового оруденения — составляет 30 %, что соответствует суммарному содержанию как легкорастворимых, так и специфически сорбированных (в том числе карбонатных и сульфатных) соединений свинца (рис. 2). Данные соединения являются малорастворимыми в естественных условиях окружающей среды, иммобилизуя металл в твердой фазе, но оказываются неустойчивыми при взаимодействии почв со стандартизованным ацетатно-аммонийным буферным раствором. Таким образом, стандартизованный ААБ-тест преувеличивает реальный уровень содержания подвижных форм свинца в специфически загрязненных почвах и, соответственно, завышает риски его поступления в сопряженные среды.

Более релевантные оценки подвижности свинца в специфически загрязненных почвах могут быть получены с использованием экстрагента, учитывающего особенности форм нахождения свинца и характер его соединений с почвенными компонентами. Традиционно, в России и за рубежом, для определения подвижных форм металлов используется уксусная кислота и ее соли, имитирующие действие почвенных растворов (РД 52.18.289-90, US Method 1311) и характеризующие общий запас обменных соединений металлов в почвах.

Экспериментальная проверка экстрагирующей способности растворов ААБ с разными значениями рН и концентрацией

уксусной кислоты показала, что интенсивность извлечения металла из специфически загрязненных почв связана с увеличением концентрации уксусной кислоты (рис. 3), разрушающей карбонатные соединения свинца (Антропова, 1968; Tessier et al., 1979), и не зависит от pH раствора в интервале 4.2–4.9 ед. pH.

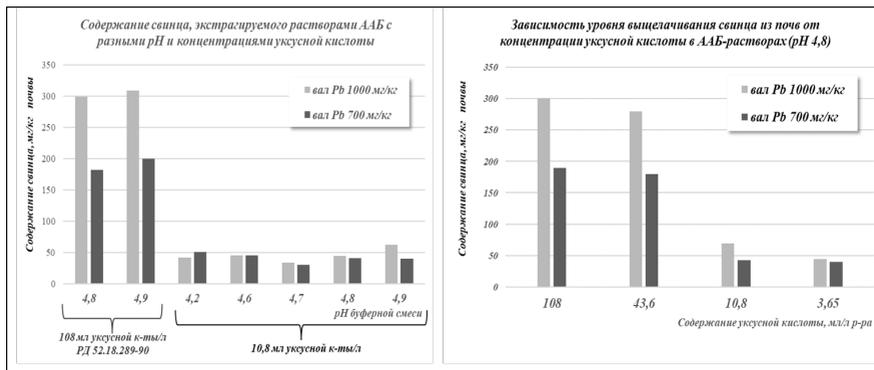


Рис. 3. Оценка экстрагирующей способности ацетатно-аммонийного буферного раствора в зависимости от pH и содержания уксусной кислоты

Подбор концентрации уксусной кислоты в экстрагенте, селективном к группе легкорастворимых в естественных условиях соединений свинца в специфически загрязненных почвах, производили для следующих вариантов ее содержания в растворе ААБ (при значениях pH 4,8): 10,8 мл уксусной кислоты на 1 л раствора (0,1М ААБ); 5,4 мл уксусной кислоты на 1 л раствора (0,05М ААБ).

Верификация полученных данных производилась при сопоставлении содержаний свинца в растворах ААБ с содержанием свинца в экстракциях, полученных при обработке почв раствором 1Н ВаСl<sub>2</sub> — специализированным реагентом для определения легкорастворимых обменных соединений свинца (Антропова, 1968).

Полученные результаты свидетельствуют, что при использовании 0.1М ААБ извлечение свинца из почв в среднем более чем в 2 раза превышает содержание его обменных форм (рис. 4а), что обусловлено частичным растворением карбонатных соединений.

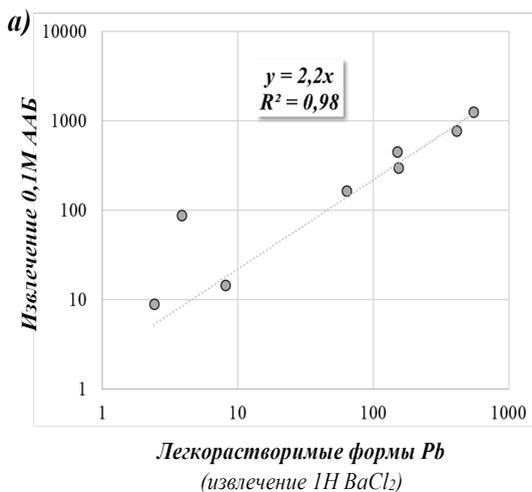


Рис. 4а. Извлечение Pb (мг/кг) из почв 0.1М ААБ с рН 4.8 в сравнении с содержанием легкорастворимых форм

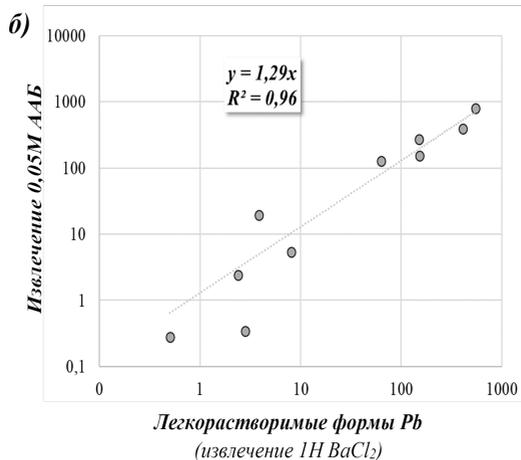


Рис. 4б. Извлечение Pb (мг/кг) из почв 0.05М ААБ с рН 4.8 в сравнении с содержанием легкорастворимых форм

Результаты экстрагирования свинца из почв 0.05 М ААБ близки к результатам, полученным при обработке почв хлоридом бария (рис. 4б), соответственно, 0.05 М ААБ с рН 4.8 может рассматриваться как базовый реагент для определения массовой доли подвижных форм Pb в специфически загрязненных почвах, отражающий действительный уровень риска для сопряженных компонентов окружающей среды.

### Список литературы

1. Антропова Л. В. Определение форм нахождения свинца и молибдена в пробах из ореолов рассеяния: метод. рекомендации / Л. В. Антропова, М. В. Недригайлова, А. З. Шуралева. — Л.: ОНТИ ВИТР, 1968.
2. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
3. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.
4. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
5. ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве.
6. Горбатов В. С. Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах. Почвоведение, 1988. № 1. С. 35–43.
7. Ладонин В. Д. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: Автореферат дис. ... доктора биологических наук: 03.02.13. М., 2016. 42 с.
8. Минкина Т. М., Мотузова Г. В., Назаренко О. Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов-на-Дону: Изд-во «Эверест», 2009. 208 с.
9. Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 168 с.
10. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для вузов хим., хим.-технол. и биол. спец и направлений. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 2002. 334 с.

11. РД 52.18.289-90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

12. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979. V. 51. P. 844-851.

13. US Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). 1992.

## Содержание

<i>Алешина А. Р., Дроздова О. Ю., Лапицкий С. А.</i> Изменение форм металлов в водах болота при УФ-облучении .....	3
<i>Гришанцева Е. С., Шевченко В. П., Федорова Л. П.</i> Биогеохимические особенности накопления микроэлементов фитопланктоном Иваньковского водохранилища .....	9
<i>Дроздова О. Ю., Лапицкий С. А.</i> Формы металлов в природных водах Владимирской мещеры .....	17
<i>Хвостикова (Ивлева) Е. А.</i> Изучение распределения элементов во фракциях различной размерности в поверхностных водах с применением фильтрационных методов.....	25
<i>Русакова М.-А., Дроздова О. Ю.</i> Деградация гуминовых кислот при гидропироллизе.....	31
<i>Тихонов В. В., Дроздова О. Ю., Воронова Е. Н., Воробьева О. В.</i> Влияние фракций гуминовых кислот с разной молекулярной массой на рост <i>Scenedesmus obliquus</i> и выживаемость <i>Daphnia magna</i> .....	35
<i>Яблонская Д. А., Лубкова Т. Н., Шестакова Т. В., Филатова О. Р.</i> Релевантная оценка подвижности свинца в почвах в условиях техногенного моноэлементного загрязнения .....	42

**Биогеохимические особенности поведения  
органических веществ и металлов  
в наземных экосистемах**

*Сборник статей*

*Текст приводится в авторской редакции*

Ответственный редактор *С. Краснова*  
Верстальщик *Е. Романова*

Издательство «Директ-Медиа»  
117342, Москва, ул. Обручева, 34/63, стр. 1  
Тел./факс: +7 (495) 334-72-11  
E-mail: [manager@directmedia.ru](mailto:manager@directmedia.ru)  
[www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru)