

УДК 550.4

О.Ю. Дроздова¹, М.М. Карпухин², С.В. Думцев³, С.А. Лапицкий⁴**ФОРМЫ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
р. МАЛАЯ СЕНЬГА (ВЛАДИМИРСКАЯ ОБЛАСТЬ)***ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1**Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Изучены формы металлов в воде и донных отложениях р. Малая Сеньга, расположенной в Петушинском районе (Владимирская область). Показано, что все рассмотренные металлы в исследованных водах находятся преимущественно в растворенной форме. При этом большая часть Fe, Cu, Cd и Pb в водах реки находится в виде комплексов с органическими веществами (которые в основном представлены их отрицательно заряженными соединениями), а преобладающие формы нахождения Ni и Zn — неорганические соединения и катионные комплексы с низкомолекулярными органическими лигандами.

В донных отложениях для рассмотренных металлов доля миграционноспособных форм металлов от валового содержания составляет от 10 до 30%, при этом значительная их часть представлена формами, связанными с гидроксидами железа и марганца.

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы нахождения, природные воды, донные отложения.

In the work the speciation of metals in the water and bottom sediments of the Malaya Senga River, located in the Petushinsky district of the Vladimir region were studied. It is shown that all studied metals in the waters are predominantly in a dissolved form. At the same time, most of Fe, Cu, Cd and Pb in river waters are in the form of complexes with organic substances (which are mainly represented by their negatively charged compounds), and the main forms of occurrence of Ni and Zn are inorganic compounds and cationic complexes with low molecular weight organic ligands.

In bottom sediments for the metals, the share of migratory forms of metals relative to the total contents is from 10 to 30%, while a significant part of them is represented by forms associated with iron and manganese hydroxides.

Key words: heavy metals, speciation, natural waters, bottom sediments.

Введение. Знание химического состава поверхностных вод и донных отложений дает информацию о биогеохимических циклах металлов, поскольку он отражает процессы, которые контролируют поведение этих элементов в водоемах [Перельман, Касимов, 1999; Pokrovsky, Schott, 2002; Добровольский, 2003, 2007].

Тяжелые металлы — потенциальные токси-каны, которые, попав в водоем, распределяются между компонентами этой водной экосистемы. Они не подвергаются биологическому разложению и могут накапливаться в различных организмах, что может приводить к негативным последствиям [Sathawara et al., 2004]. Однако известно, что поведение и токсичность металлов в воде и донных отложениях зависит от их химической формы, поэтому количественная оценка различных форм

элементов более значима, чем оценка их общей концентрации [Линник, Набиванец, 1986; Будников, 1998; Папина, 2001; Sakan et al., 2013]. 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]. Определение форм нахождения металлов в природных водах проводится с использованием экспериментальных и расчетных (теоретических) методов, но работ, в которых представлены результаты комплексных исследований при сочетании разных методов определения форм металлов, мало.

Цель работы — определение форм металлов в водах и донных отложениях небольшой р. Малая Сеньга (Владимирская область). Исследования

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимосвязи поверхностных и подземных вод (ЛОГС), науч. с., канд. биол. н.; *e-mail*: drozdova@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, кафедра химии почв, науч. с., канд. биол. н.; *e-mail*: kmm82@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимосвязи поверхностных и подземных вод (ЛОГС), вед. науч. с., канд. геол.-минер. н.; *e-mail*: lapitsky@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимосвязи поверхностных и подземных вод (ЛОГС), вед. инженер; *e-mail*: dumcev55@mail.ru

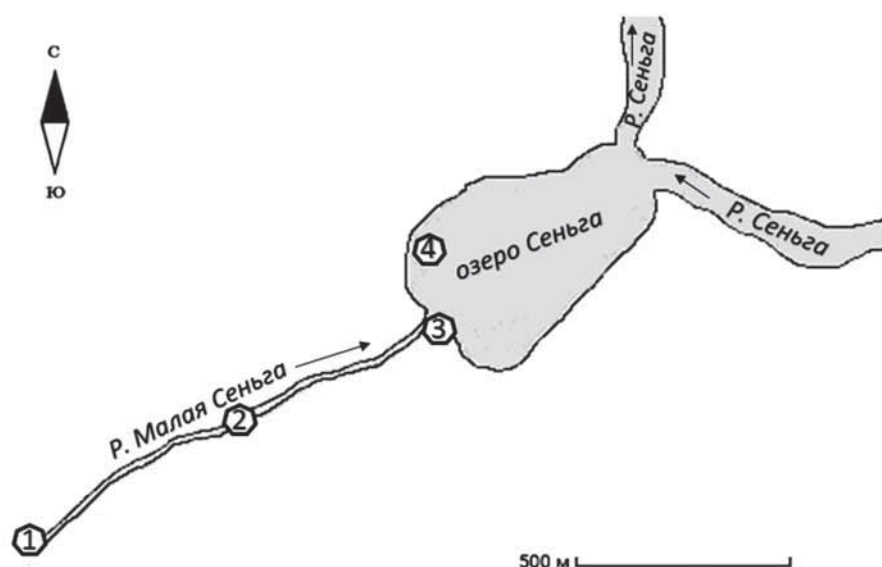


Рис. 1. Схема пробоотбора на р. Малая Сеньга: т. 1 — исток реки, т. 2. — среднее течение реки, т. 3 — устье реки, т. 4 — озеро Сеньга

проводились с использованием комбинации физических (фильтрации), химических (ионообменная хроматография) и расчетных методов, что позволило получить более подробную информацию о формах нахождения металлов в исследуемых водах.

Материалы и методы исследований. Объектами исследования были поверхностные воды и донные отложения, отобранные из р. Малая Сеньга и оз. Сеньга, в которое она впадает (Петушинский район, Владимирская область). Район исследования находится на территории Мещёрской низменности (N 55°49' E 39°22'). Северной границей Мещёры служит р. Клязьма, западной — р. Москва, южной — р. Ока, восточной — Окско-Цнинский вал. Большая часть Мещёрской низменности заболочена. Средние абсолютные отметки поверхности лежат в пределах 100–140 м. Подробное описание территории приведено в работах [Ильина, 2011; Ilina et al., 2013].

Были заложены точки опробования поверхностных вод: воды из заболоченного истока р. Малая Сеньга, среднего течения реки, устья реки при впадении в оз. Сеньга и воды озера (рис. 1).

Образцы отбирали в августе 2019 г. Отбор проб воды проводили в соответствии с ГОСТ 31861-2012 [2012]. Пробы отбирали в стерильные полипропиленовые флаконы для анализа на анионы и определения металлов, а также в стеклянные емкости для определения органического углерода. Пробы для определения металлов при отборе подкисляли HNO_3 конц. Хранили образцы до анализа при 2–4 °С.

В природных водах *in situ* измеряли электропроводность (кондуктометр «Hanna HI 9033») и значения pH (pH-метр «Hanna HI 9025»). Содержание гидрокарбонатов определяли методом титрования [ГОСТ 31957-2012]. В лаборатории в водных образцах определяли содержание неорганических анионов (на ионном хроматографе «Dionex ICS-2000», Thermo), основных катионов (на пламенном

фотометре «Jenway PFP 7» и на атомно-абсорбционном спектрофотометре «ContrAA 300» («Analytik Jena Company»), растворенного органического углерода (POY) и общего азота (на анализаторе «LiquiTOC trace. Elementar»). Спектры поглощения проб снимали на спектрофотометре 511 UV/Vis (Portlab). По спектрам поглощения водных проб рассчитывали показатель SUVA_{254} , характеризующий растворенное органическое вещество. SUVA_{254} рассчитывали как отношение поглощения пробы на 254 нм к содержанию POY в пробе для оценки преобладания гидрофобного или гидрофильного материала в исследуемых пробах [Edzwald, Tobiason, 1999; Minor, Stephens, 2008; Matilainen et al., 2011].

В процессе изучения форм нахождения металлов в поверхностных водах оценивалось соотношение их взвешенных, коллоидной и растворенной форм. Для отделения суммы взвешенных и коллоидных форм от растворенных по мере поступления проб в лабораторию сразу проводили фильтрацию пробы с помощью мембранного фильтра (Millipore) с диаметром пор 0,22 мкм. Определение в растворенной фракции содержания анионных, катионных и нейтральных соединений металлов проводили методом ионообменной хроматографии с использованием сорбентов — катионита (Dowex 50 WX 8, 200–400, Serva) и анионита (ДЭАЭ-целлюлоза, Sigma Aidrich).

В истоке, среднем течении и устье р. Малая Сеньга отобраны донные отложения. Отбор проб донных отложений проводили в 10-сантиметровом слое в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» [2012]. Донные отложения высушивали до воздушно-сухого состояния (при комнатной температуре), а затем растирали до состояния пудры и использовали для дальнейших исследований.

Общее содержание металлов в пробах донных отложений определяли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Agilent 7500» после разложения методом спекания образца с содой [Бычкова и др., 2018; Николаева и др., 2019].

Для получения количественной информации о формах нахождения металлов в донных отложениях использовали сокращенную схему последовательного фракционирования соединений металлов по Тессье [Tessier et al., 1979]. Эта схема позволила выделить формы металлов с разной степенью подвижности: 1) водорастворимые формы (водная вытяжка); 2) обменные катионы и формы, связанные с карбонатами (ацетатно-аммонийный буфер, pH 4,8); 3) связанные с аморфными гидроксидами Fe и Mn (0,04M NH₂OH, pH 2,0); 4) связанные с органическим веществом (30% H₂O₂, pH 2,0).

Содержание металлов в водах и в вытяжках из донных отложений определяли на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Agilent 5110 ICP-OES».

С учетом всех полученных гидрохимических характеристик (pH, содержание основных катионов и анионов и РОУ) и содержания металлов выполнены расчеты форм металлов в водных объектах исследования с использованием программы Visual MINTEQ ver. 3.1 [Gustafsson, 2013] в сочетании с базой данных и моделями привязки гуминовых веществ NICA-Donnan.

По полученным значениям общего содержания металлов в донных отложениях рассчитаны коэффициенты концентрации (K_c) для каждого металла:

$$K_c = \frac{C_i}{C}, \quad (1)$$

где C_i — фактическое содержание элемента в донных отложениях, мг/кг; C — фоновое содержание элемента в донных отложениях, мг/кг. Фоновую концентрацию ТМ брали из отчета Александровской экспедиции 1991 г. по мониторингу загрязнения почв и донных отложений Владимирской области.

Результаты исследований и их обсуждение. По классификации О.А. Алекина [Алекин, 1970] исследуемые воды относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы, за исключением вод истока реки, которые относятся к сульфатному классу кальциевой группы (табл. 1). Значения удельной электропроводности исследуемых природных вод находятся в диапазоне 54–134 мкСм/см. Исследуемые воды реки характеризуются слабокислой реакцией среды, а pH вод озера составляет 6,3. Низкие значения pH вод р. Малая Сеньга определяются их болотным питанием. Более высокие значения pH и минерализации в водах озера, вероятнее всего, связано с влиянием грунтового стока, питающего озеро. Содержание основных неорганических анионов и катионов во

всех объектах невысокое, что характерно для поверхностных вод этой территории [Ilna et al., 2013].

Таблица 1

Основные характеристики изучаемых вод

Показатель	Единицы измерения	Исток	Среднее течение	Устье	Озеро
pH	ед.	4,2	4,6	5,4	6,3
æ	мкСм/см	90	54	71	134
K ⁺	мг/л	0,7	0,8	0,4	1,2
Na ⁺		1,0	1,8	1,5	3,4
Ca ²⁺		4,2	3,9	4,0	27,5
Mg ²⁺		0,7	0,6	0,7	4,9
HCO ₃ ⁻		н.о.	5,1	10,5	33,1
Cl ⁻		0,3	1,6	1,9	2,1
SO ₄ ²⁻		1,7	1,2	1,2	4,9
POУ		52,9	43,1	27,5	17,6
C/N	ед.	74	45	37	34
SUVA ₂₅₄	л/мг·м	4,9	4,5	3,8	3,2

Воды заболоченного истока реки характеризуются наибольшим содержанием растворенного органического углерода (табл. 1). Вместе со снижением содержания РОУ по течению реки до озера происходит изменение его качественного состава, о чем свидетельствует снижение величин C/N и SUVA₂₅₄. Полученные значения этих показателей свидетельствуют о том, что в водах истока и среднего течения реки преобладает гидрофобная часть органического вещества (SUVA₂₅₄ > 4), в основном аллохтонного происхождения (более высокие значения C/N) [Ilna et al., 2014].

Содержание железа в исследованных водах варьирует в пределах 3,5–6,3 мг/л (табл. 2). По течению реки наблюдается снижение концентрации Fe от истока (6,3 мг/л) до устья реки (4,4 мг/л), в водах озера получены наименьшие значения — 3,5 мг/л. Корреляция содержания Fe и органического углерода в исследованных водах высокая ($R^2 = 0,97$). Наиболее выраженное уменьшение концентрации железа наблюдается между средним течением и устьем. В природных водах, богатых органическим веществом и железом, при миграции в результате трансформации комплексов с органическими веществами и полимеризации Fe(III) под воздействием различных факторов (например, инсоляции) могут образовываться коллоидные частицы гидроксида Fe и выводиться из раствора в виде осадка [Drozdova et al., 2020]. Образующиеся при этом частицы гидроксида Fe обладают высокими адсорбционными свойствами, и в процессе осаждения с ними может соосаждаться и некоторая часть ионов других металлов.

Во всех исследуемых водах наблюдается превышение ПДК_{хозбыт.} [ГН 2.1.5.1315-03] по содержанию растворимой формы железа. Особенности физико-географических условий территории (заболоченность) обуславливают высокое содержание

железа и гуминовых веществ в природных водах [Гидрогеология ..., 1966]. Такая высокая концентрация железа в поверхностных водах может влиять на качество питьевых вод населенных пунктов, имеющих подрусловый водозабор [Бондарева, 2010].

Содержание других металлов в водах реки и озера не превышает ПДК и норм Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ), принятых для водных объектов (табл. 2). Количество металлов уменьшается по течению реки к озеру. Содержание Cu, Cd, Ni, Pb в исследуемых пробах в большей степени коррелирует с содержанием растворенного органического углерода ($R^2 = 0,72 \div 0,97$), за исключением цинка, для которого установлена более высокая корреляция с железом ($R^2_{Zn-Fe} = 0,82$, $R^2_{Zn-POY} = 0,68$).

Таблица 2

Среднее содержание металлов в исследованных природных водах, мкг/л

Элемент	Исток	Среднее течение	Устье	Озеро	ПДК	Норма ВОЗ
Fe	6300	6000	4400	3500	300	300
Cu	3,00	2,00	1,10	1,55	1000	2000
Zn	20,0	30,0	10,0	2,10	1000	3000
Cd	0,10	0,08	0,05	0,01	1	3
Ni	4,10	3,10	3,00	2,00	20	—
Pb	2,80	2,10	2,00	0,50	10	10

Как указано выше, важная характеристика условий формирования химического состава вод — не только абсолютные значения, но и соотношение форм миграции металлов, в значительной степени определяющее качество вод. С учетом этого в водах р. Малая Сеньга и в оз. Сеньга изучены формы миграции металлов (табл. 3), в результате выявлено, что больше 50% Cu, Cd, Fe, Ni, Pb и Zn находится в исследуемых водах в растворенной форме.

В растворенной форме определяли количество катионных, анионных и нейтральных соединений металлов (табл. 3). Получено, что Cu, Cd, Fe и Pb находятся в исследованных водах преимущественно в анионной форме. Количество отрицательно заряженных соединений металлов снижается по течению реки. Часть соединений перечисленных металлов в природных водах представлена их комплексами с высокомолекулярными органическими лигандами, такими, как гуминовые вещества, несущие не полностью скомпенсированный отрицательный заряд. Для Ni и Zn преобладающая форма нахождения — катионная.

Расчеты с использованием программы Visual MINTEQ показали, что большая часть Fe, Cd, Cu и Pb во всех объектах исследования представлена комплексами с органическими лигандами (табл. 4). Для Ni и Zn в исследуемых водах, за исключением истока реки, преобладающая форма — неорганическая.

Таблица 3
Формы металлов в исследованных водах

Место отбора проб	Форма	Cu	Cd	Fe	Ni	Zn	Pb
Количество растворенных, коллоидных и взвешенных форм, %							
Исток	растворенная	90	84	82	90	85	88
	взвешенная + коллоидная	10	16	18	10	15	12
Среднее течение	растворенная	96	93	96	90	87	92
	взвешенная + коллоидная	4	7	4	10	13	8
Устье	растворенная	97	91	92	85	74	90
	взвешенная + коллоидная	3	9	8	15	26	10
Озеро	растворенная	98	93	96	94	90	95
	взвешенная + коллоидная	2	7	4	6	10	5
Количество катионных, анионных и нейтральных форм, %							
Исток	катионная	24	32	5	86	96	18
	анионная	75	67	80	13	4	78
	нейтральная	1	1	15	1	0	4
Среднее течение	катионная	25	21	6	80	84	34
	анионная	73	78	83	19	16	64
	нейтральная	2	1	11	1	0	2
Устье	катионная	35	25	9	84	66	28
	анионная	64	74	83	15	34	68
	нейтральная	1	1	8	1	0	4
Озеро	катионная	38	12	17	69	61	39
	анионная	60	87	80	29	36	58
	нейтральная	2	0	3	2	3	3

Таблица 4

Количество металлов, связанных с органическим веществом (%), по результатам физико-химического моделирования

Место отбора проб	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Исток	99	100	100	97	99	96
Среднее течение	91	97	92	44	64	42
Устье	76	99	80	46	74	42
Озеро	63	99	93	24	82	10

При сопоставлении экспериментальных и расчетных (результаты физико-химического моделирования) данных видно, что большая часть Fe, Cu, Cd и Pb во всех точках опробования находится в виде комплексов с органическими веществами, которые преимущественно представлены их отрицательно заряженными соединениями. Эти комплексы вида $[MeL]^{n-}$ могут быть образованы с высокомолекулярными соединениями, например, с гуминовыми веществами, или с низкомолекулярными двух- и более основными кислотами.

Основная форма нахождения Ni и Zn в среднем течении и устье реки и в озере — неорганические соединения, в истоке реки — катионные комплексы с органическими лигандами, скорее всего, с низкомолекулярными продуктами метаболизма водных организмов вида $[MeL]^{n+}$.

Все исследуемые донные осадки представлены легким суглинком, содержание органического углерода в них варьирует в пределах 3,0–5,5% (табл. 5). Валовое содержание металлов в донных отложениях приведено в табл. 6. Отметим, что состав твердой фазы практически не коррелирует с содержанием $C_{орг}$ и долей илистой фракции ($R^2 < 0,3$).

Таблица 5

Общая характеристика донных отложений

Место отбора проб	Описание	$C_{орг}$, %	Fe_2O_3 , %
Исток	легкий суглинок, темно-коричневый, с растительными остатками	5,5	3,1
Среднее течение	легкий суглинок, коричневатого-рыжий	4,1	5,8
Устье	легкий суглинок, рыжий	3,0	0,5

По полученным значениям K_c (табл. 6) видно, что в донных осадках наблюдается превышение фонового содержания Pb в истоке реки, Pb и Zn — в среднем течении, в устье концентрация всех рассмотренных металлов не превышает фоновых значений.

Наибольшее количество металлов в донных отложениях выявлено в среднем течении реки, что, скорее всего, связано с выведением взвешенных и коллоидных форм металлов из раствора и накоплением их в донных осадках, что согласуется с данными о формах металлов в исследованных водах (табл. 3).

Таблица 6

Содержание тяжелых металлов (C_i , мг/кг) и значения коэффициентов концентрации (K_c) в донных отложениях р. Малая Сеньга

Элемент	Фон	Исток		Среднее течение		Устье	
	C_i	C_i	K_c	C_i	K_c	C_i	K_c
Pb	14	$29,08 \pm 3,02$	2,1	$33,06 \pm 2,65$	2,4	$2,90 \pm 1,37$	0,2
Zn	58	$20,97 \pm 2,53$	0,4	$73,33 \pm 3,94$	1,3	$47,00 \pm 2,10$	0,8
Cu	28	$15,07 \pm 2,19$	0,5	$22,77 \pm 4,25$	0,8	$29,00 \pm 4,32$	1,0
Fe	21634	10533 ± 62	0,5	20133 ± 88	0,9	1498 ± 61	0,1
Ni	26	$10,01 \pm 1,62$	0,4	$19,04 \pm 2,15$	0,7	$8,33 \pm 1,46$	0,3
Cd	—	$0,24 \pm 0,08$	—	$1,70 \pm 0,11$	—	н.о.	—

В исследуемых донных отложениях преобладают остаточные формы металлов: для Fe, Cu, Zn, Ni и Pb они составляют 70% и выше. Эта фракция труднодоступная и потенциально не может участвовать в биогеохимических циклах водных экосистем. Доля «миграционно-способных» форм металлов от валового содержания в донных отложениях составляет в среднем 20–30%, понижаясь до 10–15% для Cu и Ni.

Распределение по формам в донных отложениях в целом сходно для всех рассмотренных металлов. Доля водорастворимых, обменных и связанных с органическим веществом металлов снижается вниз по течению реки (рис. 2), преобладает фракция, связанная с аморфными гидроксидами Fe и Mn. Преобладание железа в остаточной фракции по сравнению с фракцией железомарганцевых оксидов во всех образцах свидетельствует о том,

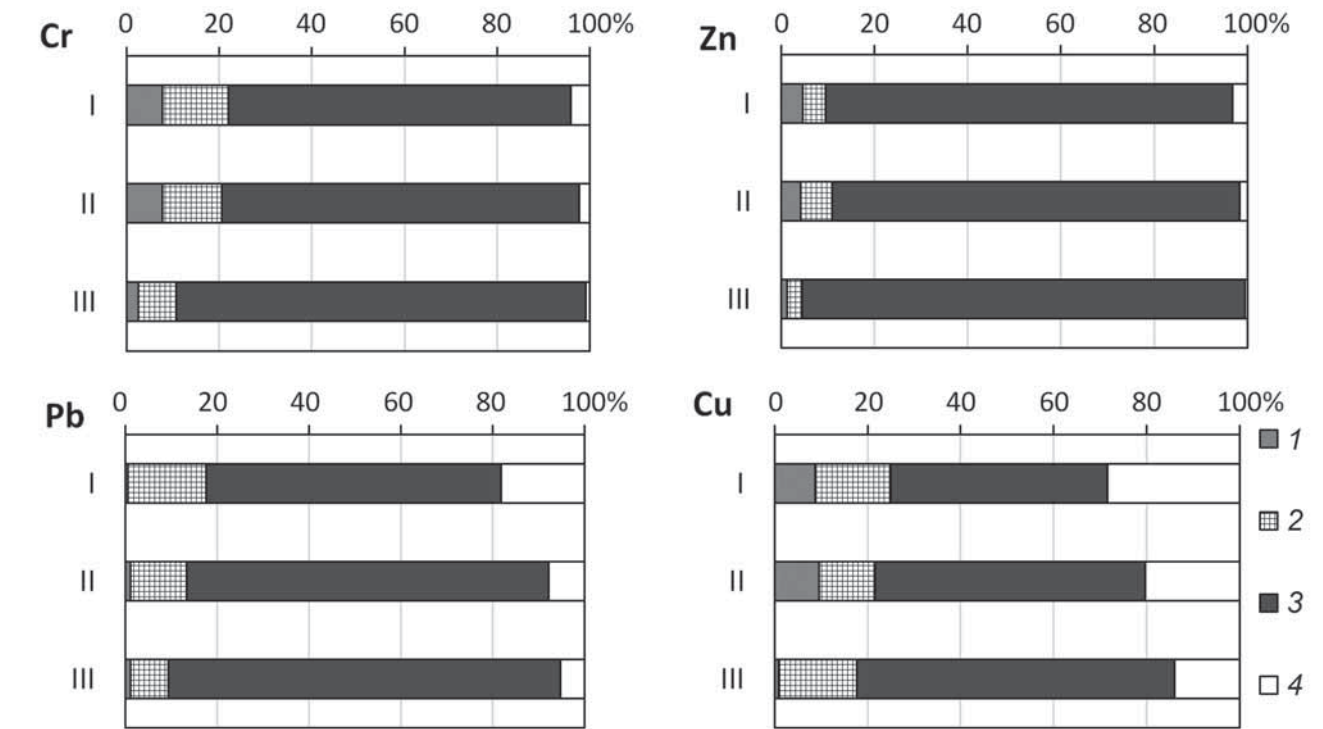


Рис. 2. Относительное распределение миграционноспособных форм нахождения металлов в исследуемых донных отложениях: I — исток реки, II — среднее течение реки, III — устье реки; 1 — водорастворимые формы; 2 — обменные формы и формы, связанные с карбонатами; 3 — формы, связанные с оксидами Fe и Mn; 4 — формы, связанные с органическим веществом

что железо в большей степени связано с кристаллической матрицей осадка.

Металлы, связанные с оксидами марганца и железа, находятся в умеренно доступных формах, но в случае значительных изменений физико-химических параметров среды и восстановительных процессов в водоеме (активизация процессов разложения, гниения и др.) может происходить их высвобождение в раствор. Металлы перейдут в обменную форму и могут стать источником вторичного загрязнения поверхностных вод [Дау-вальтер, 2012; Давыдова и др., 2016; Липатникова, 2018]. В таком виде они могут представлять потенциальную опасность для окружающей среды.

Заключение. Воды р. Малая Сеньга испытывают небольшую антропогенную нагрузку. Отмечено превышение установленных ПДК только по Fe. Воды реки характеризуются низким уровнем загрязнения донных отложений тяжелыми металлами, превышение фоновых значений отмечено только для Pb в истоке и в среднем течении, для Zn — в среднем течении.

Из полученных данных видно, что вниз по течению р. Малая Сеньга снижается содержание РОУ и металлов, при этом миграция тяжелых металлов происходит в основном в растворенной форме. Количество рассмотренных металлов в коллоидной и взвешенной формах в объектах исследования не превышает 18% для Cu, Cd, Fe,

Ni, Pb и 26% для Zn. При этом в растворенной форме большая часть Fe, Cu, Cd и Pb находится в виде анионных комплексов с органическими веществами, доля которых уменьшается вниз по течению реки. Преобладающая форма нахождения Ni и Zn — катионные комплексы с низкомолекулярными органическими лигандами в истоке реки и неорганические соединения в озере, среднем течении и устье реки.

Анализ форм тяжелых металлов в донных отложениях показал, что металлы в них находятся преимущественно в устойчивой форме, связанной с кристаллической решеткой минералов. Доля миграционно-способных форм металлов от валового содержания в твердой фазе донных отложений изученной реки в среднем составляет 20–30% для Fe, Zn, Pb и 10–15% для Cu и Ni. При этом для всех металлов преобладают формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn.

Благодарности. Авторы выражают благодарность следующим студентам и сотрудникам кафедры геохимии геологического факультета за содействие в проведении исследований: А.И. Ненюковой, Д.А. Бычкову и Я.В. Бычковой.

Финансирование. Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 18-05-00162, проведение полевых исследований) и РНФ (проект № 19-77-00017, проведение аналитических работ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 413 с.
- Бондарева Д.Г. Распределение железа в поверхностных и питьевых водах Еврейской автономной области и его отражение на здоровье населения: Автореф. канд. дисс. Владивосток, 2010.
- Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соровский образов. журн. 1998. № 5. С. 23–29.
- Бычкова Я.В., Николаева И.Ю., Ермина О.С. и др. Методические особенности подготовки твердых геологических проб для мультиэлементного анализа методом ИСП-МС // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 54–60.
- Гидрогеология СССР. Т. 1. Московская и смежные области. М.: Недра, 1966. 423 с.
- ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
- ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2019.
- ГОСТ 31957-2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. М.: Стандартинформ, 2019.
- Давыдова О.А., Коровина Е.В., Ваганова Е.С. и др. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах // Вестн. ЮУрГУ. Химия. 2016. Т. 8, № 2. С. 40–50.
- Дауальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
- Добровольский В.В. Основы биогеохимии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений. М.: Изд. центр «Академия», 2003. 400 с.
- Добровольский В.В. Гипергенез и коры выветривания. Избр. тр. Т. 1. М.: Научный мир, 2007. 512 с.
- Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры): Автореф. канд. дисс. М., 2011.
- 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.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 249 с.
- Липатникова О.А. Формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Вышневолоцкого водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 46–54.
- Николаева И.Ю., Файзуллина Р.В., Бычкова Я.В. и др. Методы геохимических исследований. Ч. 1. Инструментальные методы количественного химического анализа горных пород. Подготовка геологических проб к химическому анализу. М.: Книга-Мемуар, 2019. 94 с.
- Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода — взвешенное вещество — донные отложения речных экосистем // Анал. обзор. Сер. Экология. Вып. 62. ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. Новосибирск, 2001. 58 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 610 с.

Drozdova O.Yu., Aleshina A.R., Tikhonov V.V. et al. 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. Vol. 250, N 126216. P. 1–10.

Edzwald J.K., Tobiasson J.E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view // *Water Sci. and Technol.* 1999. Vol. 40. P. 63–70.

Gustafsson J.P. Visual MINTEQ ver. 3.1. 2013. URL: <http://vminteq.lwr.kth.se>

Irina S.M., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. et al. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-mire-river and terminal lake of a boreal watershed // *Organic Geochem.* 2014. Vol. 66. P. 14–24.

Irina S.M., Poitrasson F., Lapitskiy S.A. et al. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2013. Vol.101. P. 96–111.

Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T. et al. An overview of the methods used in the characterisation of

natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment // *Chemosphere*. 2011. Vol. 83. P. 1431–1442.

Minor E., Stephens B. Dissolved organic matter characteristics within the Lake Superior watershed // *Organic Geochem.* 2008. Vol. 39. P. 1489–1501.

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) // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 190. Iss. 1–4. P. 141–179.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analyt. Chem.* 1979. Vol. 51, N. 7. P. 844–850.

Sakan S.M., Sakan N.M., Đorđević D.S. Trace element study in Tisa River and Danube alluvial sediment in Serbia // *Intern. J. Sediment Res.* 2013. Vol. 28, Iss. 2. P. 234–245.

Sathawara N.G., Parikh D.J., Agarwal Y.K. Essential heavy metals in environmental samples from Western India // *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 2004. Vol. 73, N 4. P. 756–761.

Поступила в редакцию 09.11.2020

Поступила с доработки 27.01.2021

Принята к публикации 27.01.2021