

УДК 550.4

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БОЛОТНЫХ И РЕЧНЫХ ВОДАХ

Алиса Романовна Алешина¹✉, Ольга Юрьевна Дроздова²,
Сергей Анатольевич Лапицкий³

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lis.aleshina@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; drozdova@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lapitsky@geol.msu.ru

Аннотация. Взаимодействие органического вещества с ионами металлов играет ключевую роль в их миграции в водных экосистемах, в формировании качества природных вод, их токсичности и биодоступности. При облучении солнечным светом вод болота и реки происходит трансформация растворенного органического вещества, а именно его разрушение до низкомолекулярных соединений вплоть до минерализации, и одновременная коагуляция соединений $>0,22$ мкм. В результате изменения степени окисления Fe и его связей с органическим веществом происходит формирование гидроксидов Fe(III). Возникающие гидроксиды могут образовывать крупные, стабилизированные органическими лигандами органоминеральные соединения $>0,22$ мкм, с которыми могут соосаждаться Mn, Co, Cd.

Ключевые слова: растворенное органическое вещество, металлы, природные воды, фотохимическое окисление, инсолиция

Для цитирования: Алешина А.Р., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Изменение форм нахождения металлов при фотохимическом окислении органоминеральных соединений в болотных и речных водах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 4. С. 157–163.

CHANGE IN THE FORMS OF METALS DURING PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF ORGANO-MINERAL COMPOUNDS IN SWAMP AND RIVER WATERS

Alisa R. Aleshina¹, Olga Yu. Drozdova², Sergey A. Lapitskiy³

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lis.aleshina@yandex.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; drozdova_olga@yahoo.fr

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lapitskiy.sa@yandex.ru

Abstract. The interaction of organic matter with metal ions plays a key role in the migration of metals in aquatic ecosystems, the formation of natural water quality, toxicity and bioavailability of metals. Sunlight irradiation of swamp and river waters transforms dissolved organic matter, degrading it to low molecular weight compounds up to mineralization and simultaneously coagulating compounds >0.22 μm . As a result of the reduction and subsequent oxidation of Fe, as well as changes in its bond with organic matter, the formation of hydroxides of Fe(III) occurs. These hydroxides can form large, stabilized by organic ligands organo-mineral compounds >0.22 μm , with which Mn, Co, Cd can co-precipitate.

Key words: dissolved organic matter, metals, natural waters, photochemical oxidation, irradiation

For citation: Aleshina A.R., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. Change in the forms of metals during photochemical oxidation of organo-mineral compounds in swamp and river waters. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 4: 157–163. (In Russ.).

Введение. Процесс миграции металлов в природных водах играет решающую роль в процессах переноса и отложения элементов в зоне гипергенеза. Многие металлы способны активно мигрировать в виде комплексных органоминеральных соединений, которые более стабильны, чем соответствующие неорганические комплексы [Reuter, Perdue, 1977; Варшал и др., 1979; Орлов, 1993]. Исследование взаимодействий органического вещества с ионами металлов актуально для прогнозирования процессов перераспределения органических соединений и тяжелых металлов в окружающей среде, формирования качества природных вод, токсичности и био-

доступности металлов [Колубаева, 2013; Давыдова и др., 2014; Дину, 2015].

Под воздействием различных факторов, в том числе под действием солнечного света, растворенное органическое вещество (РОВ) в природных водах трансформируется [Vähäalto, Wetzel, 2004; Feng et al., 2011; Oleinikova et al., 2017]. Происходящая в результате фотохимических процессов трансформация РОВ в водной среде может также влиять на биодоступность металлов и как следствие на состояние нативного микробного комплекса (увеличение токсического эффекта от тяжелых металлов вод вследствие деструкции их комплексов с РОВ).

К настоящему моменту проведено много исследований по изучению форм нахождения и процессов трансформации РОВ и элементов, связанных с ним [Давыдова и др., 2014; Cory et al., 2014; Porcal et al., 2014; Ilina et al., 2014, 2016; Ward, Cory, 2016; Drozdova et al., 2020], однако данных о механизмах фотохимических превращений и возможных изменениях форм металлов в научной литературе пока мало.

Целью исследования была оценка влияния инсоляции на трансформацию органоминеральных соединений и как следствие форм металлов в болотных и речных водах.

Материалы и методы исследований. Район исследования находится на территории Мещерской низменности ($N 55^{\circ}49' E 39^{\circ}22'$). Особенности физико-географических условий территории (уплощенная, сильно заболоченная поверхность) обуславливают высокое содержание железа и гуминовых веществ в поверхностных водах [Асеев, Веденская, 1962; Гидрогеология..., 1966].

Объектами исследования были воды болота, питающего р. Сеньга, и воды р. Сеньга (площадь водосбора реки 163 км^2 , средний расход $0,6 \text{ м}^3/\text{с}$, Владимирская область, бореальная зона). Точка отбора пробы из р. Сеньга находится приблизительно на 14 км ниже по течению от точки отбора пробы из болота, хотя реальное расстояние может быть в несколько раз больше из-за меандрирующего русла р. Сеньга.

Отбор образцов воды проводили в соответствии с ГОСТ 31861-2012. Сразу после отбора пробы были отфильтрованы через фильтр с размером пор $0,22 \text{ мкм}$ (ФиТреМ «ИННИТ»). Эта процедура удаляет более 99,5% бактерий [Kitidis, 2002], что позволяет не учитывать возможные процессы, связанные с биотой. В лаборатории перед экспериментом пробы еще раз пропускали через фильтр с размером пор $0,22 \text{ мкм}$ для соблюдения стерильности в эксперименте. Все эксперименты проводили с трехкратной повторностью.

Пробы исследуемых вод помещали в кварцевые герметично закрытые стаканы и подвергали воздействию инсоляции. Внутри стаканов находилась открытая емкость со щелочью для поглощения выделяемого в ходе эксперимента CO_2 . Контрольные пробы хранились в кварцевых стаканах без доступа света. Эксперименты проводили в июле на протяжении 10 сут. Значения освещенности в дневное время составляли от 10 600 до 100 000 лк; температура воздуха при проведении эксперимента изменялась в среднем от 15°C в ночное время до 28°C в дневное время.

Через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые пропускали через фильтры Millipore с размером пор $0,22 \text{ мкм}$ и 1 кДа (с использованием фильтрационных установок Amicon). Фильтраты отбирали в пластиковые флаконы для определения в них концентрации металлов (при отборе подкисляли HNO_3 конц.) и в стеклянные емкости для определения органического углерода ($C_{\text{опт}}$

и гуминовых веществ (ГВ). Хранились образцы до анализа при $2-4^{\circ}\text{C}$.

В природных водах *in situ* измеряли электропроводность (кондуктометр Hanna HI 9033) и 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 атомно-абсорбционном спектрофотометре ContrAA 300, Analytik Jena Company), растворенного органического углерода (РОУ) и общего азота (на анализаторе LiquiTOS trace. Elementar), металлов (на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500). Содержание ГВ в пробах определяли по реакции их связывания с красителем толуидиновый синий [Sheng et al., 2007]. Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре 511 UV/Vis Portlab.

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

Обработку полученных данных проводили с использованием пакета Microsoft Excel.

Результаты исследований и их обсуждение. **Общие гидрохимические характеристики исследуемых вод.** Исследуемые воды болота характеризуются кислой реакцией среды, а pH вод реки составляет 7,6 (табл. 1). По классификации О.А. Алекина [Алекин, 1970] исследуемые воды болота относятся к сульфатному классу кальциевой группы, а воды реки — к гидрокарбонатному классу кальциевой группы.

Таблица 1

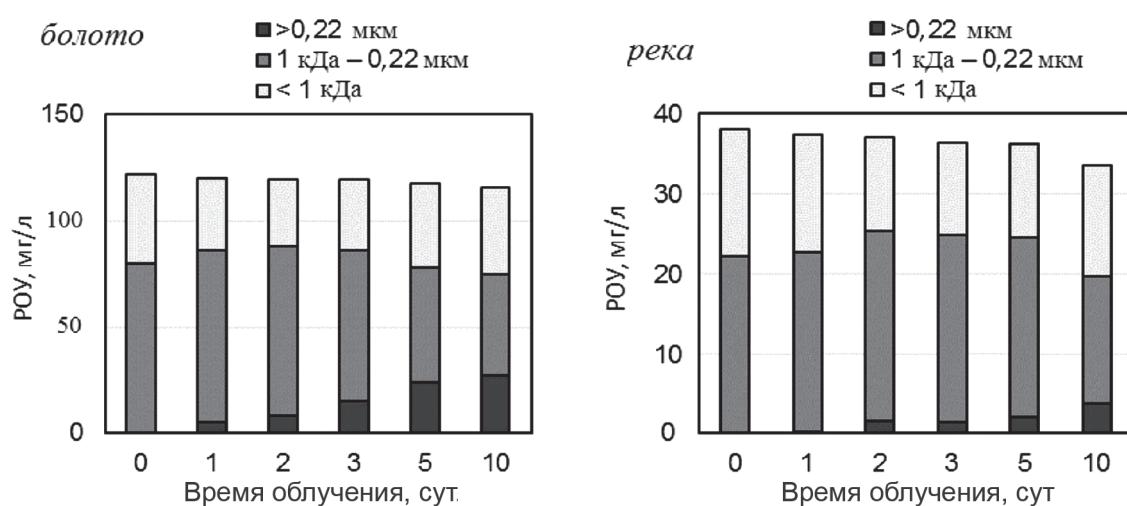
Общие гидрохимические характеристики исследуемых вод

Объект	pH	α	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	NO_3^-
	ед.	мкСм/см	мг/л								
Болото	4,3	79	0,1	1,2	4,1	0,7	н.о.	2,1	5,5	0,2	0,2
Река	7,6	94	0,4	3,2	30	5,3	0,6	0,2	0,4	0,1	н.о.

Воды болота характеризуются более высоким содержанием растворенного $C_{\text{опт}}$ (120 мг/л) по сравнению с водами реки (38 мг/л).

В ходе эксперимента при облучении солнечным светом значение pH в пробах болота увеличивалось от 4,3 до 4,8, а в пробе реки — от 7,6 до 8,5. Это увеличение, вероятнее всего, связано с минерализацией органических веществ в пробах вод под воздействием инсоляции, что приводит к увеличению доли гидрокарбонатов в растворе и как следствие к повышению значений pH раствора. В «темновых» вариантах экспериментов изменений значения pH не наблюдали.

Рис. 1. Изменение содержания растворенного органического углерода в различных размерных фракциях во время облучения



Изменение количества РОУ. В ходе эксперимента наблюдалось уменьшение общего содержания РОУ и изменение распределения форм углерода по фракциям в исследуемых пробах природных вод (рис. 1). В контрольных пробах значимые различия не наблюдались.

За 10 сут облучения концентрация РОУ снизилась в среднем на 27% в водах болота и на 23% в водах реки по сравнению с исходным значением (до облучения). Всего около 5 и 13% РОУ было минерализовано с образованием диоксида углерода и гидрокарбонат-ионов во время экспериментов по облучению вод болота и реки соответственно. Однако общее снижение содержания $C_{\text{орг}}$ (во фракции <0,22 мкм) в ходе экспериментов объясняется не только разрушением растворенных органических соединений, но и их коагуляцией, в результате чего образовались частицы размером >0,22 мкм. Доля органического углерода в фракции >0,22 мкм составила 22 и 10% в пробах вод болота и реки соответственно.

До облучения содержание РОУ низкомолекулярных органических соединений (<1 кДа) составило 34% в водах болота и 41% в водах реки от общего содержания углерода. Под воздействием инсоляции во всех образцах в первые 2–3 сут наблюдалось снижение количества РОУ во фракции <1 кДа, а затем (после 5 сут) его увеличение. Такие изменения могут

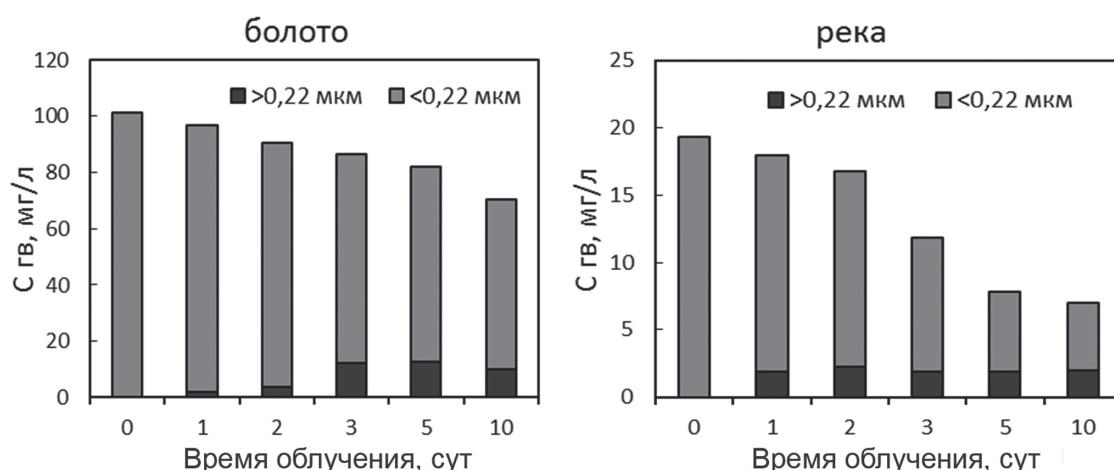
быть связаны с преобладанием процесса разрушения низкомолекулярных органических соединений в первые дни облучения. Затем начинает возрастать скорость процесса образования низкомолекулярных веществ при разрушении более крупных соединений, таких, как щавелевая, янтарная, муравьиная, уксусная и кетокислоты, альдегиды и др., которые, как известно, могут образовываться в результате фотодеструкции РОУ [Backlund, 1992; Allard et al., 1994; Corin et al., 1996; Drozdova et al., 2017; Дроздова и др., 2018].

В ходе эксперимента наблюдалось снижение содержания гуминовых веществ в пробах природных вод (рис. 2). После облучения солнечным светом вод болота на 1/3 снизилось содержание ГВ в фракции <0,22 мкм, в основном за счет разрушения этих соединений. В результате коагуляции до 14% ГВ перешло в фракцию >0,22 мкм после 10 сут облучения.

Гораздо значительнее (более чем на 70%) снизилось содержание ГВ в речных водах, при этом 10% от исходного содержания ГВ перешло в фракцию >0,22 мкм.

Изменение форм металлов. В исходных пробах вод болота большая часть Fe находилась в фракции 1 кДа–0,22 мкм, доля фракции <1 кДа составляла не более 19% (рис. 3). В речных водах все железо исходно было в фракции 1 кДа – 0,22 мкм.

Рис. 2. Изменение содержания гуминовых веществ в различных размерных фракциях во время облучения



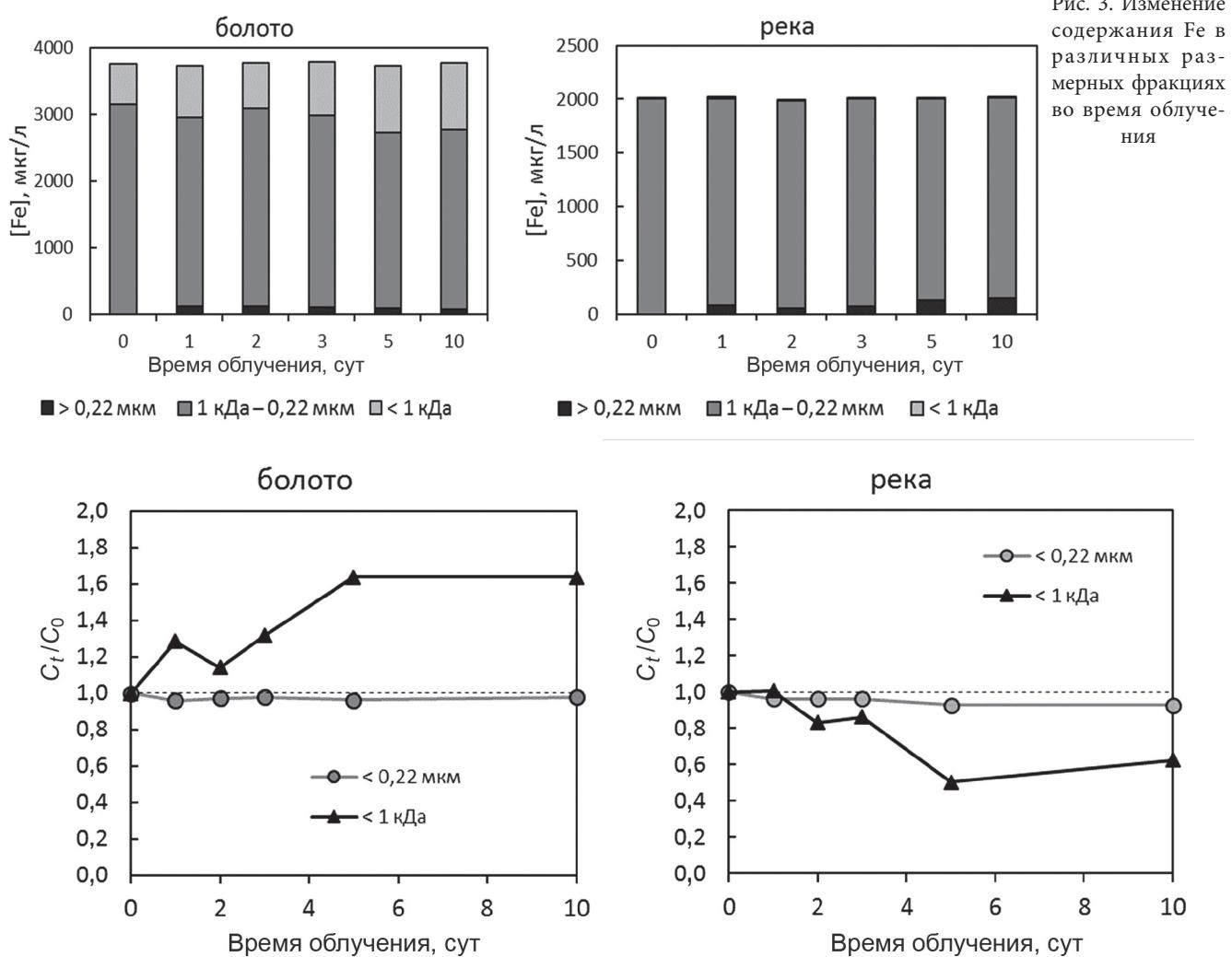


Рис. 3. Изменение содержания Fe в различных размерных фракциях во время облучения
 Рис. 4. Изменение концентрации Fe в фильтратах $<0,22$ мм и <1 кДа исследуемых вод во время экспериментов (C_0 и C_t — концентрация металлов в начале эксперимента и в момент времени t соответственно)

Исследования по изучению форм металлов в исследуемых водах показали, что до 98% Fe в них находится в виде комплексов с органическими веществами (по результатам физико-химического моделирования с использованием программы Visual Minteq), 80–83% которых представлено отрицательно заряженными соединениями (табл. 2). Таким образом, до облучения высокая концентрация гуминовых веществ обеспечивала стабильные комплексы Fe(III) с органическими лигандами в растворе, и лишь небольшая часть растворенного Fe(III) могла подвергаться процессу гидролиза.

Таблица 2

Формы железа в исследованных водах

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

После облучения общее содержание Fe в фракции $<0,22$ мм значительно не изменялось в водах болота, при этом его концентрация увеличивалась в фракции <1 кДа (рис. 4). Это, скорее всего, связано с тем, что интенсивность и время облучения не были достаточными для полного разрушения высокомолекулярных комплексов Fe–ПОВ.

Несмотря на то что в водах реки количество Fe, перешедшее в фракцию $>0,22$ мм, во время облучения не превысило 10%, наблюдалось снижение концентрации этого элемента в фракции <1 кДа (рис. 4). Увеличение размера соединений железа в речных водах может быть связано с воздействием солнечного света в процессе миграции в речном потоке (рис. 5). Так, при облучении природных вод после разрушения соединений с ПОВ в результате переноса заряда от лиганда к металлу может происходить фотохимическое восстановление вы свободившегося из комплексов Fe(III) до Fe(II) с дальнейшим окислением до Fe(III) и гидролизом с последующей полимеризацией [Rijkenberg et al., 2005; Garg et al., 2013a, b; Zhu et al., 2016; Drozdova et al., 2020].

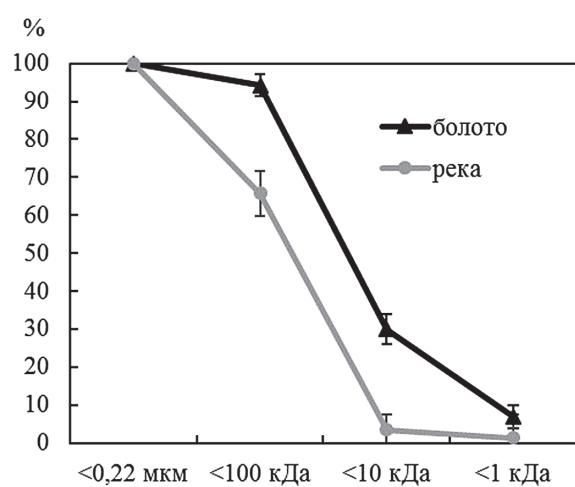


Рис. 5. Распределение Fe по различным размерным фракциям в исследуемых пробах

В водах реки до начала экспериментов большая часть соединений Fe(III) в фракции $<0,22$ мкм стабилизировано РОВ и, таким образом, не подвергалось агломерации и коагуляции с образованием крупных частиц ($>0,22$ мкм). После облучения образцов часть РОВ была разрушена, что привело к коагуляции гидроксидов Fe(III).

В результате фотодеструкции в фракции $<0,22$ мкм болотных вод концентрация металлов Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb не изменялась более чем на 10%; концентрация Cu снизилась на 13% (рис. 6). В фракции <1 кДа наблюдалось увеличение (вплоть до двукратного) содержания всех исследуемых металлов, наибольшее увеличение наблюдалось для Pb, Cu, Cr (рис. 6). Такое повышение концентрации элементов в фракции <1 кДа при облучении солнечным светом может быть связано с разрушением высокомолекулярных комплексов металлов с органическими веществами (например, с ГВ) и образованием более низкомолекулярных форм. Основные

изменения концентрации металлов в различных фракциях происходили в первые 3–5 сут., в период с 5 по 10 сут. значительных изменений содержания элементов в различных фракциях не наблюдалось.

В речных водах в результате фотодеструкции во фракции $<0,22$ мкм концентрация Cd и Mn уменьшилась на 20%, Co — на 17%, концентрация остальных исследуемых металлов изменилась на $\leq 10\%$ (рис. 7). В фракции <1 кДа в 2 раза увеличилась концентрация Cd, приблизительно в 1,5 раза возросла концентрации Ni и Pb; в 2 раза снизилась концентрация Mn, на 40% уменьшилась концентрация Co, на 30% — Al, на 20% — Zn (рис. 7).

Таким образом, в отличие от болотных вод, в водах р. Сеньга в результате эксперимента по фотодеструкции наблюдалось активное выведение из раствора (из фракции $<0,22$ мкм) Fe, Mn, Co, Cd. Уменьшение их содержания, скорее всего, связано с выведением их из раствора с образующимися органоминеральными коллоидами (гидроксидами железа, стабилизованными органическими лигандами). Несмотря на невысокое количество образованных крупных соединений (около 10% от общего содержания), количества доступных поверхностных центров на гидроксидах железа (принимая, что типичная площадь поверхности вновь образованного гидроксида Fe составляет $10\text{ м}^2/\text{г}$ и плотность поверхности участков — $10\text{ мкмоль}/\text{м}^2$, по [Stumm, 1992]) в значительной степени достаточно, чтобы удерживать все комплексы металлов.

Заключение. В результате инсолиации во всех исследуемых водах происходило одновременное разрушение РОВ (до низкомолекулярных соединений или минерализации) и коагуляция с образованием соединений размером $>0,22$ мкм. Облучение солнечным светом повлияло на формы нахождения металлов в исследуемых образцах вод. Так, в результате фотохимического окисления соединений РОВ с Fe происходило образование и коагуляция гидрокси-

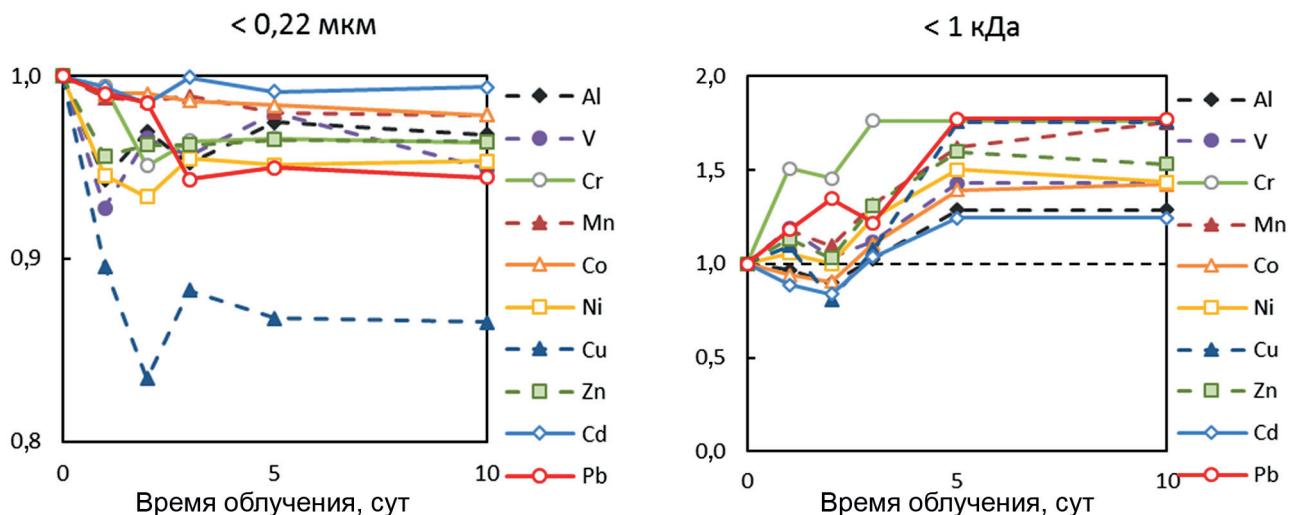


Рис. 6. Изменение концентрации металлов в фильтратах $<0,22$ мкм и <1 кДа болотных вод во время экспериментов (C_0 и C_t — концентрация металлов в начале эксперимента и в момент времени t соответственно)

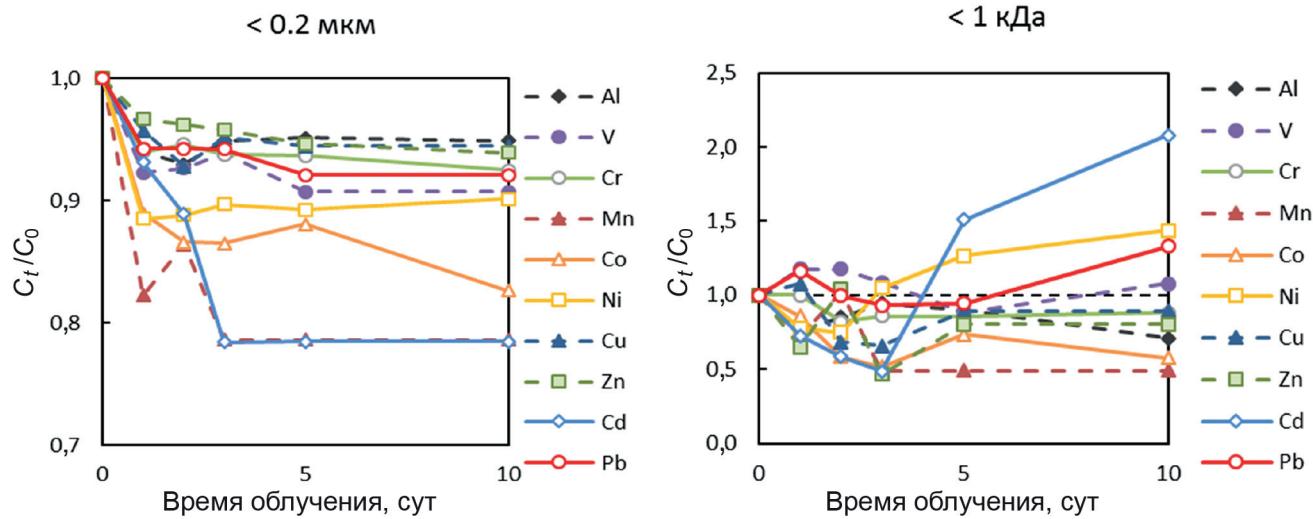


Рис. 7. Изменение концентрации металлов в фильтратах $<0,22$ мм и <1 кДа речных вод во время экспериментов (C_0 и C_t — концентрация металлов в начале эксперимента и в момент времени t соответственно)

дов Fe(III). С образующимися крупными органоминеральными коллоидами (гидроксидами железа, стабилизованными органическими лигандами) из раствора также выводились Mn, Co, Cd, становясь потенциально менее биодоступными. В то же время в фракции <1 кДа при облучении солнечным светом увеличивались значения концентрации Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, скорее всего, вследствие разрушения высокомолекулярных комплексов металлов с органическими веществами (например, с ГВ) и образованием более низкомолекулярных форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. 446 с.

Асеев А.А., Веденская Н.Э. Развитие рельефа Мещерской низменности. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 128 с.

Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.

Гидрогеология СССР. Т. 1. Московская и смежные области. М.: Недра, 1966. 423 с.

ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М., 2012. 32 с.

ГОСТ 31957-2012. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. М., 2012. 24 с.

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.

Дину М.И. Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв // Геохимия. 2015. № 3. С. 276–288.

Дроздова О.Ю., Анохина Н.А., Демин В.В., Лапицкий С.А. Экспериментальное исследование процесса фотодеструкции органических соединений природных вод // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 4. С. 75–79.

Колубаева Ю.В. Формы миграции химических элементов в водах северной части Колывань-Томской

Наблюдаемые различия в результатах фотохимического окисления соединений РОВ и металлов вод болота и реки могут быть связаны с разными исходными характеристиками, такими, как значения pH, количество комплексообразующих лигандов и уже произошедшая во время миграции трансформация органоминеральных соединений.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-35-90017) и РНФ (проект № 21-77-10028).

складчатой зоны // Изв. Томск. политех. ун-та. 2013. Т. 322, № 1. С. 136–141.

Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 16–27.

Allard B., Boren H., Petterson C., Zhang G. Degradation of humic substances by UV-irradiation // Environ. Intern. 1994. Vol. 20. P. 97–101.

Backlund P. Degradation of aquatic humic material by ultraviolet light // Chemosphere. 1992. Vol. 25. P. 1869–1878.

Corin N., Backlund P., Kulovaara M. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters // Chemosphere. 1996. Vol. 33, N 2. P. 245–255.

Cory R.M., Ward C.P., Crump B.C., Kling G.W. Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters // Science. 2014. Vol. 345. P. 925–928.

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. P. 1–10.

Drozdova O.Yu., Ilina S.M., Lapitskiy S.A. Transformation of dissolved organic matter in the continuum soil water — bog — stream and terminal lake of a boreal watershed (Northern Karelia) // Dissolved Organic Matter (DOM): Properties, Applications and Behavior. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2017. P. 115–133.

Feng X., Hills K.M., Simpson A.J. et al. The role of bio-degradation and photo-oxidation in the transformation of terrigenous organic matter // *Organic Geochem.* 2011. Vol. 42, N 3. P. 262–274.

Garg S., Ito H., Rose A.L., Waite T.D. Mechanism and kinetics of dark iron redox transformations in acidic natural organic matter solutions // *Environ. Sci. Technol.* 2013a. Vol. 47, N 4. P. 1861–1869.

Garg S., Jiang C., Miller C.J. et al. Iron redox transformations in continuously photolyzed acidic solutions containing natural organic matter: kinetic and mechanistic insights // *Environ. Sci. Technol.* 2013b. Vol. 47, N 16. P. 9190–9197.

Gustafsson J.P. Visual MINTEQ Ver. 3.1. URL: <http://vminteq.lwr.kth.se>. 2013 (дата обращения: 13.10.2021).

Ilina 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.

Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V. et al. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water — mire — humic lake — river — large oligotrophic lake of a subarctic watershed // *Aquat. Geochem.* 2016. Vol. 22, N 1. P. 65–95.

Kitidis V. CDOM Dynamics and photoammonification in the marine environment. Ph.D. Thesis, University of Newcastle, 2002. 182 p.

Oleinikova O.V., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. et al. Dissolved organic matter degradation by sunlight coagulates organo-mineral colloids and produces low-molecular weight fraction of metals in boreal humic waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2017. Vol. 211. P. 97–114.

Porcal P., Dillon P.J., Molot L.A. Interaction of extrinsic chemical factors affecting photodegradation of dissolved organic matter in aquatic ecosystems // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2014. Vol. 13, N 5. P. 799–812.

Reuter J.H., Perdue E.M. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1977. Vol. 41, N 2. P. 325–334.

Rijkenberg M.J.A., Fischer A.C., Kroon K.J. et al. The influence of UV-irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean // *Marin. Chem.* 2005. Vol. 93. P. 119–129.

Sheng G.-P., Zhang M.-L., Yu H.-Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters // *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 592, N 2. P. 162–167.

Stumm W. Chemistry of the solid-water interface. N.Y.: John Wiley & Sons, 1992. 448 p.

Väätäalo A.V., Wetzel R.G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months–years) exposures // *Marin. Chem.* 2004. Vol. 89, N 1–4. P. 313–326.

Ward C.P., Cory R.M. Complete and partial photo-oxidation of dissolved organic matter draining permafrost soils // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50, N 7. P. 3545–3553.

Zhu M., Frandsen C., Wallace A.F. et al. Precipitation pathways for ferrihydrite formation in acidic solutions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2016. Vol. 172. P. 247–264.

Статья поступила в редакцию 25.11.2021,
одобрена после рецензирования 09.03.2022,
принята к публикации 31.08.2022