

УДК 550.4.02

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-2-96-100

ДИНАМИКА ТРАНСФОРМАЦИИ КОЛЛОИДОВ ЖЕЛЕЗА В БОЛОТНЫХ ВОДАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ БИОТЫ И ИНСОЛЯЦИИ

Ольга Юрьевна Дроздова¹, Алиса Романовна Алешина²,
Марина Александровна Макарова³, Владимир Владимирович Демин⁴,
Сергей Анатольевич Лапицкий⁵✉

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; drozdova@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lis.aleshina@yandex.ru

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; frolikovam@gmail.com

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vvd.msu@gmail.com

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lapitsky@geol.msu.ru ✉

Аннотация. Исследовано влияние биоты и инсоляции на устойчивость коллоидов железа в болотных водах. Изучена динамика процессов фото- и биотрансформации коллоидного железа. Показано, что механизмы этих изменений различны: при инсоляции снижение содержания железа в коллоидной фракции происходит за счет образования более крупных малорастворимых частиц гидроксида Fe (>0,22 мкм), а в присутствии биоты часть железа переходит во фракцию меньшего размера (<1,4 нм).

Ключевые слова: коллоиды, гидроксид железа, растворенное органическое вещество, болотные воды, облучение, биота

Для цитирования: Дроздова О.Ю., Алешина А.Р., Макарова М.А., Демин В.В., Лапицкий С.А. Динамика трансформации коллоидов железа в болотных водах под влиянием биоты и инсоляции // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 2. С. 96–100.

DYNAMICS OF TRANSFORMATION OF IRON COLLOIDS IN MIRE WATERS UNDER THE INFLUENCE OF BIOTA AND INSOLATION

Olga Yu. Drozdova¹, Alisa R. Aleshina², Marina A. Makarova³, Vladimir V. Demin⁴,
Sergey A. Lapitskiy⁵✉

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; drozdova@geol.msu.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lis.aleshina@yandex.ru

³ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow, Russia; frolikovam@gmail.com

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vvd.msu@gmail.com

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lapitsky@geol.msu.ru ✉

Abstract. In the work the influence of biota and irradiation on the stability of iron colloids in mire waters is studied. The dynamics of the processes of photo- and biotransformation of colloidal iron has been studied. It is shown that the mechanisms of these changes are different: during insolation, the decrease in the iron content in the colloidal fraction occurs due to the formation of larger poorly soluble hydroxide particles (>0.22 μm), and in the presence of biota, a part of iron passes into a fraction of a smaller size (<1.4 nm).

Keywords: colloids, iron hydroxide, dissolved organic matter, mire water, radiation, biota

For citation: Drozdova O.Yu., Aleshina A.R., Makarova M.A., Demin V.V., Lapitskiy S.A. Dynamics of transformation of iron colloids in mire waters under the influence of biota and insolation. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 2: 96–100. (In Russ.).

Введение. Подвижность загрязняющих и питательных веществ в водных объектах часто контролируется сорбцией на поверхности коллоидных частиц. Образованию устойчивой коллоидной системы в поверхностных водах способствует присутствие природных органических соединений [Сериков и др., 2010].

Железо является одним из важнейших биогенных элементов и в поверхностных водах находится в истинно-растворенном, коллоидном и взвешенном

состояниях. Коллоиды железа чаще всего представлены его гидроксидами и крупными комплексами с высокомолекулярными гуминовыми веществами. С коллоидами железа в природных водах переносятся многие микроэлементы, в том числе и тяжелые металлы [Pokrovsky, Schott, 2002; Hasselov, von der Kammer, 2008].

Биодеградация и фотолиз растворенного органического вещества (РОВ) в поверхностных водах являются двумя основными факторами, контроли-

рующими не только потоки углерода, но и металлов, связанных с РОВ, таких как железо [Grunert et al., 2021]. Фотохимические трансформации соединений железа участвуют во многих важных геохимических и экологических процессах и влияют на доступность железа для первичных продуцентов и образование активных форм кислорода [Lv et al., 2022].

Прогноз состава и размера соединений железа имеет решающее значение для оценки качества вод. Прогнозирование по рН и насыщению растворенным кислородом может быть ошибочным из-за связывания железа с органическим веществом в природных водах [Wang et al., 2023].

Таким образом, исследования трансформации коллоидных соединений РОВ и железа в природных водах под воздействием различных факторов играют важную роль в изучении миграции не только их самих, но и многих микроэлементов. Данная работа направлена на изучение динамики трансформации коллоидов железа под воздействием биоты и инсоляции в водах богатых РОВ и железом.

Материалы и методы исследований. Исследование проводили с образцами вод болота, расположенного в устье р. Малая Сеньга на территории Мещерской низменности Владимирской области (N 55°49' E 39°22'). Особенности физико-географических условий территории обуславливают высокое содержание железа и гуминовых веществ в поверхностных водах [Сидоренко, 1966]. В исследуемых водах *in situ* измеряли электропроводность (кондуктометр Hanna HI 9033), значения рН (рН-метр Hanna HI 9025) и отбирались пробы для определения содержания основных анионов, катионов, железа, растворенного органического углерода (в соответствии с ГОСТ 31861-2012).

Исследование заключалось в проведении серии экспериментов с образцами вод болота: (1) инкубация в течение 10 дней без доступа света в присутствии нативного микробного комплекса; (2) облучение солнечным и УФ-излучением стерильных образцов на протяжении 25 суток.

Для оценки влияния биоты на коллоиды железа образцы вод болота, пропущенные через фильтры с размером пор 100 мкм (в растворе оставались водные микроорганизмы), все время экспериментов находились в темном месте без доступа света, таким образом, изменения в растворе происходили в результате воздействия биоты. Инкубация проводилась в стерильных кварцевых колбах объемом 250 мл закрытыми стерильными пробками, пропускающими воздух.

Перед постановкой экспериментов по оценке влияния солнечного и УФ-облучения образцы пропускались через фильтр с размером пор <0,22 мкм (ФиТреМ, ИННИТ) для соблюдения стерильности и исключения возможного влияния биоты. В экспериментах по УФ-облучению использовались две УФ-лампы (ДКБУ 9): интенсивность излучения

лампы составляла 48 кВт/м² при максимуме на длине волны 360 нм (УФ-А).

Во всех экспериментах через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые пропускались через фильтры с размером пор 0,22 мкм и 1,4 мкм (Millipore), что позволило отследить динамику процессов, протекающих под воздействием биоты и облучения. Таким образом, в пробах определяли содержание железа в дисперсной фазе (>0,22 мкм), коллоидной (1,4 нм — 0,22 мкм) и истинно-растворенной форме (<1,4 нм). Все эксперименты проводили в трех повторностях.

Константы скоростей изменения содержания коллоидного железа в ходе экспериментов определялись по уравнению реакции первого порядка:

$$C_t = C_0 e^{-kt},$$

где k — константа скорости первого порядка (сутки⁻¹), C_0 — начальная концентрация железа в коллоидной форме, C_t — концентрация железа в коллоидной форме в момент времени t .

Для расчета форм нахождения железа и состояния насыщения раствора по отношению к возможным твердым фазам использовали программу Visual MINTEQ версии 3.1 для Windows [Gustafsson, 2013]. При проведении расчетов использовались основные гидрохимические характеристики (рН, содержание растворенных катионов, анионов, железа, органического углерода), полученные до и после проведения экспериментов. Содержание органических веществ вводили с использованием Стокгольмской модели (SHM) комплексообразования металлов с органическим веществом [Gustafsson, 2001].

В исходных образцах и всех фильтрах определяли содержание: неорганических анионов (на ионном хроматографе Dionex ICS-2000, Thermo), основных катионов и железа (на атомно-абсорбционном спектрометре с непрерывным источником света ContrAA 700, Analytik Jena Company и на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110 ICP-OES) и растворенного органического углерода (POУ) (на анализаторе LiquiTOCtrace, Elementar). Определение содержания Fe[II] в исследуемых растворах природных вод проводилось по реакции образования окрашенных комплексов Fe²⁺ с феррозином [Viollier et al., 2000]. Определение в растворенной форме количества катионных, анионных и нейтральных соединений железа проводили методом ионообменной хроматографии с использованием смол: ДЭАЭ-целлюлозы (Sigma Aldrich) и Dowex 50 WX 8, 200–400 меш (Serva).

Результаты исследований и их обсуждение.

Основные гидрохимические характеристики изучаемых болотных вод представлены в табл. 1. Исследуемые воды характеризуются высоким содержанием органического вещества и железа и относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы

Таблица 1

Основные гидрохимические характеристики исследуемых вод

pH	æ	POУ	Fe _{общ}	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻
ед.	мкСм/см	мг/л										
4,7	80	130	5,0	0,1	1,2	4,1	0,7	0,1	2,1	5,5	0,2	0,2

[Алекин, 1970]. Значения удельной электропроводности (æ) исследуемых природных вод составляет 80 мкСм/см, а значения pH 4,7. Концентрации основных неорганических анионов и катионов невысокие.

Содержание железа в исследуемых водах составляет 5,0 мг/л, при этом практически все железо находится в коллоидной форме 1,4 нм — 0,22 мкм (рис. 1).

Полученные результаты ионообменной хроматографии показали, что во фракции <0,22 мкм железо находится преимущественно в анионной форме (83%). Расчеты с использованием программы Visual MINTEQ показали, что в растворенной форме 99% железа представлено комплексами с органическими лигандами (L). Таким образом, большая часть Fe в исследованных водах находится в виде коллоидов, представленных соединениями с органическими веществами. Это могут быть комплексы вида [FeL]ⁿ⁻, которые могут быть образованы с высокомолекулярными соединениями, такими как гуминовые вещества (ГВ), или коллоиды гидроксида железа, стабилизированные РОВ, которые являются устойчивыми и не подвергаются агрегации в более крупные частицы и коагуляции.

Влияние биоты. В экспериментах с нестерильными образцами (в присутствии биоты) наблюдается лишь небольшое снижение содержания коллоидного железа (рис. 2) за счет перехода его в низкомолекулярную фракцию, увеличение содержания истинно-растворенной формы (<1,4 нм) составило около 30% от исходного содержания железа в этой форме.

Наблюдаемые изменения могут быть связаны с тем, что биота разрушает аллохтонные органические вещества с образованием менее ароматических

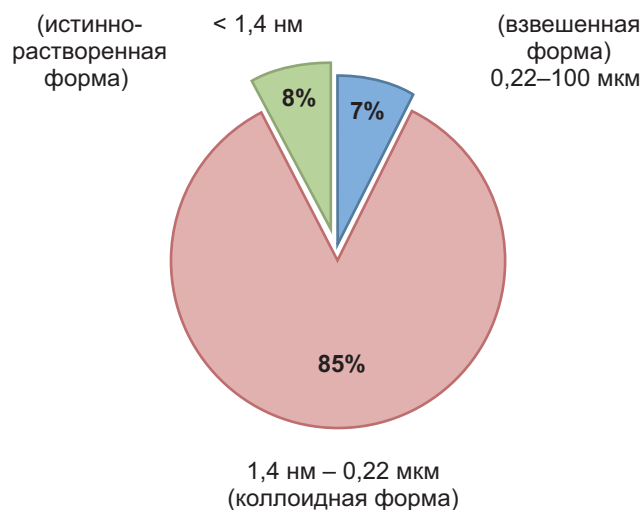
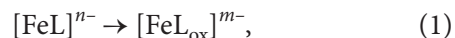


Рис. 1. Распределение Fe по формам (в %) в исследуемых водах

и более низкомолекулярных соединений [Fasching et al., 2014], что приводит к снижению размеров комплексов [FeL]ⁿ⁻:



где L — органический лиганд, L_{ox} — преобразованный (окисленный) органический лиганд.

Влияние облучения. В ходе экспериментов при УФ облучении и инсоляции pH исследуемых проб повышался с 4,7 до 6,9 и 6,5, соответственно. Это связано с минерализацией РОВ до CO₂ и HCO₃⁻ [Zhu et al., 2016].

Снижение содержания общего железа во фракции <0,22 мкм вод болота за 25 дней экспозиции на 53% и 20% при УФ-облучении и инсоляции, соответственно, обусловлено переходом железа в дисперсную фазу (>0,22 мкм) (рис. 3).

Это говорит о нарушении устойчивости коллоидного раствора и о процессе коагуляции с образованием осадка в виде Fe(OH)₃. Результаты физико-химического моделирования показали, что после облучения раствор становится пересыщенным по отношению к ферригидриту (табл. 2). При облучении содержание в растворенной фракции органического углерода снижается с большей скоростью, чем содержание железа (за 25 дней облучения концентрация РОУ снизилась на 50–70%, а железа на 20–50%). Это привело к увеличению молярного соотношения [Fe]/[РОУ] в 2 раза с 0,01 до 0,02, т.е. органических лигандов становится недостаточно для связывания железа, что и может приводить к увеличению индексов насыщения раствора по отношению к ферригидриту.

Наблюдается увеличение содержания Fe(II) уже после одного дня облучения (рис. 3). Восстановление

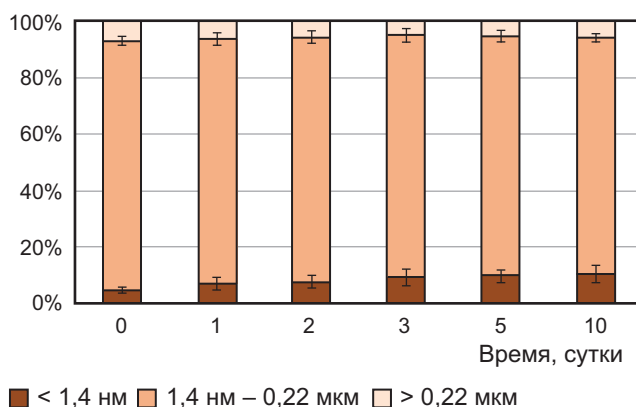


Рис. 2. Изменение количества различных форм Fe (в %) под воздействием биоты в ходе экспериментов

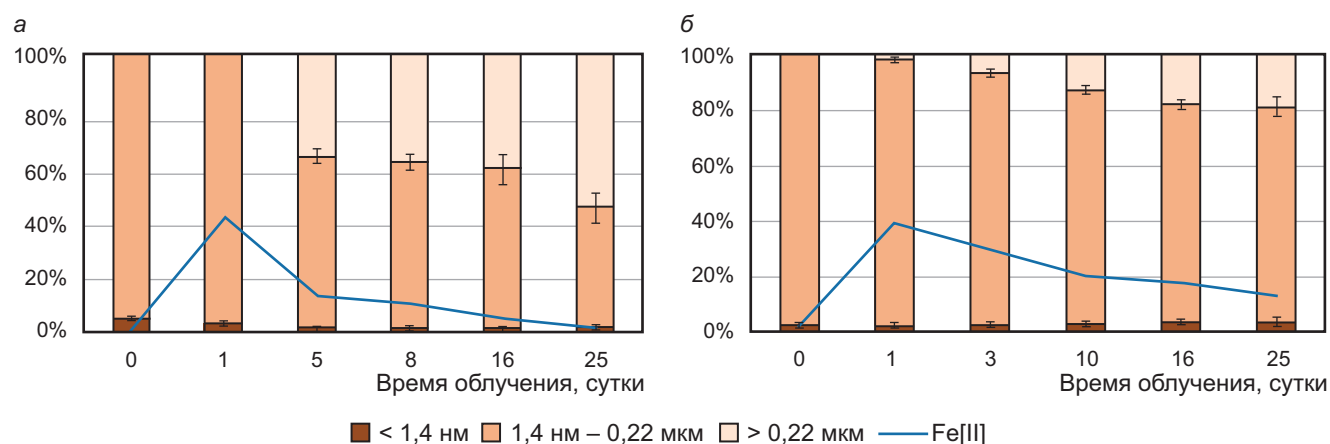


Рис. 3. Изменение количества различных форм Fe (в %) под воздействием УФ-облучения (а) и инсоляции (б) в ходе экспериментов

Таблица 2

Значения индексов насыщения раствора по отношению к ферригидриту

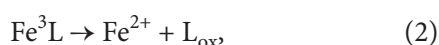
Вариант эксперимента	Биота	Инсоляция	УФ-облучение
До эксперимента	0,43	0,43	0,43
После эксперимента	0,43	0,51	4,0

Таблица 3

Значения констант скорости снижения количества коллоидного Fe

Вариант эксперимента	Биота	Инсоляция	УФ-облучение
$k, \text{сутки}^{-1}$	0,005	0,010	0,024
R^2	0,76	0,91	0,83

Fe(III) до Fe(II) при разрушении комплексов $[\text{FeL}]^{n-}$ может происходить при взаимодействии с органическими лигандами [Немодрук, Безрогова, 1972], например, в результате переноса заряда от лиганда к металлу [Garg et al., 2015] по реакции:



В насыщенных кислородом водах при нейтральном pH, Fe(II) быстро окисляется и Fe(III) подвергается гидролизу с последующей полимеризацией [Garg et al., 2013; Zhu et al., 2016] по реакциям.



Вторым вариантом нарушения устойчивости коллоидов железа может быть фотодегградация РОВ, стабилизирующего коллоиды гидроксида Fe(III), что привело к образованию более крупных частиц и их коагуляции.

Полученные значения констант скоростей (k) показали, что фототрансформация коллоидного железа происходит быстрее, чем в присутствии биоты (табл. 3). При этом скорости трансформации выше при облучении пробы только УФ-излучением.

Механизмы происходящей трансформации коллоидов железа различаются: при инсоляции снижение содержания Fe во фракции 1,4 нм — 0,22 мкм происходит за счет образования более крупных малорастворимых частиц гидроксида, а в присутствии биоты часть коллоидного железа переходит в более низкомолекулярную фракцию (<1,4 нм).

Одной из особенностей металлов является то, что после попадания в водную среду их биодоступность и токсичность в значительной степени определяется формой нахождения [Голованова, Маловская, 2016]. Как было показано ранее на примере болотных вод [Drozdova et al., 2020] часть металлов (например, Pb, Cr, Co, La и Zn) может связываться с образующимися под влиянием инсоляции крупными (более 0,22 мкм) частицами гидроксида Fe(III). Известно, что микрочастицы и наночастицы практически не осаждаются в потоке, так частицы размером 0,03–0,05 мкм не осаждаются при скорости воды более 0,25 мм/с [Орлов и др., 2011]. Но существуют условия, когда эти частицы могут осаждаться, например, при изменении гидродинамических условий, что приведет к накоплению не только гидроксидов железа, но и других металлов в донных отложениях.

Заключение. Исследование показало, что под влиянием биоты, УФ-облучения и естественной инсоляции содержание коллоидной формы железа в природных водах, насыщенных кислородом, снижается. При этом динамика и механизмы, приводящие к такому изменению в водах с высоким содержанием РОВ и железа, различаются в зависимости от фактора трансформации. В присутствии биоты коллоиды железа переходят в соединения меньшего размера, что может повысить их миграционную способность и биодоступность. Облучение болотных вод приводит к коагуляции коллоидов железа с образованием более крупных частиц.

Финансирование. Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 21-77-10028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеозидат, 1970. 413 с.
- Голованова О.А., Маловская Е.А. Динамика загрязнения ионами тяжелых металлов поверхностных вод рек сибирского региона // Вестник Омского университета. 2016. № 3. С. 64–73.
- Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1972. 167 с.
- Орлов Б.В., Бойкова И.Г., Печников В.Г. Экологическая реабилитация московской городской водоотводящей системы // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 7. С. 5–7.
- Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. и др. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // Известия ТПУ. 2010. Т. 316, № 3. С. 28–33.
- Сидоренко А.В. Гидрогеология СССР. Т. 1. Московская и смежные области. М.: Недра, 1966. 423 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. 126216. P. 1–10.
- Fasching C., Behounek B., Singer G., et al. Microbial degradation of terrigenous dissolved organic matter and potential consequences for carbon cycling in brown-water streams // Scientific Reports. 2014. Vol. 4. 4981. P. 1–7.
- Garg S., Jiang C., Waite T.D. Mechanistic insights into iron redox transformations in the presence of natural organic matter: Impact of pH and light // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. Vol. 165. P. 14–34.
- Garg S., Ito H., Rose A.L., et al. Mechanism and kinetics of dark iron redox transformations in acidic natural organic matter solutions // Environmental Science & Technology. 2013. Vol. 47 (4). P. 1861–1869.
- Grunert B.K., Tzortziou M., Neale P., et al. DOM degradation by light and microbes along the Yukon River-coastal Ocean continuum // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. 10236. P. 1–14.
- Gustafsson J.P. Modeling the Acid-Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. Vol. 244 (1). P. 102–112.
- Gustafsson J.P. Visual MINTEQ Ver. 3.1 (2013). Retrieved from <https://vminteq.lwr.kth.se> (дата обращения: 01.04.2023).
- Hasselov M., von der Kammer F. Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems // Elements. 2008. Vol. 4. P. 401–406.
- Lv Y., Liu J., Zhu R., et al. Photoreductive dissolution of iron (hydr)oxides and its geochemical significance // ACS Earth Space Chem. 2022. Vol. 6, 4. P. 811–829.
- Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // Chemical Geology. 2002. Vol. 190, Iss. 1–4. P. 141–179.
- Viollier E., Inglett P.W., Hunter K., et al. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters // Applied Geochemistry. 2000. Vol. 15. P. 785–790.
- Wang T., Li W., Parra F.R., et al. Delimiting conditions under which natural organic matter can control Fe speciation and size in freshwaters // Science of The Total Environment. 2023. Vol. 860. P. 160406.
- Zhu M., Frandsen C., Wallace A.F., et al. Precipitation pathways for ferrihydrite formation in acidic solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2016. Vol. 172. P. 247–264.

Статья поступила в редакцию 04.10.2023,
одобрена после рецензирования 19.12.2023,
принята к публикации 13.05.2024