

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского
(ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2020)



ГЕОХИ

Москва

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences

**V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)**

D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2020)



Moscow

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1
ББК 26.30 26.31
Т782

Ответственный редактор
проф. дгмн О.А. Луканин

**Заместитель
ответственного редактора**
проф. дгмн О.Г. Сафонов

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Арискин
проф., дгмн А.В. Бобров
дгмн А.Р. Котельников

проф. дхн Ю.А. Литвин
дхн Е.Г. Осадчий
дгмн Ю.Н. Пальянов
дхн Б.Н. Рыженко
кгмн О.И. Яковлев
кхн Е.В. Жаркова

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2020. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2020, 345 с. ISBN 978-5-905049-24-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2020 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief

prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin

**Deputy
Editor-in-Chief**

Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

**Executive
Secretary**

E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.V. Bobrov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov

Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev
Cand.of Chem.Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2020 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2020, 345 p. ISBN 978-5-905049-24-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2020.

ISBN 978-5-905049-24-8

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2020

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ОЗЕР ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Гришанцева Е.С.¹, Алехин Ю.В.¹, Дроздова О.Ю.¹, Демин В.В.², Завгородняя Ю.А.²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва;²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ф-т почвоведения, Москва (shes99@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDIES OF ORGANIC MATTER IN NATURAL WATERS OF LAKES IN THE VLADIMIR REGION USING A SET OF ANALYTICAL METHODS

Grishantseva E.S., Alekhin Yu.V., Drozdova O.Yu., Demin V.V., Zavgorodnaya Yu.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow (shes99@mail.ru)

Abstract. Organic matter in natural waters takes an active part in the migration of trace elements, playing a crucial role in the biogeochemical cycles of trace elements. The paper discusses the results of research on the organic matter of natural waters of lakes in the Vladimir region, obtained using a set of analytical methods. As objects of study selected representative waterbodies with different levels of primary productivity: eutrophic lake Ershevik, dystrophic lake Ignatkovo. The proposed set of analytical methods for determining the content, composition and forms of finding organic matter and related trace elements includes determining the content of dissolved organic carbon and N on the liquid element analyzer LiquiTOC trace, Elementar; studying the molecular mass distribution of organic matter by high-performance liquid chromatography in a variant of gel-penetrating chromatography; studying the forms of finding organic matter and trace elements by cascade filtration with the separation of size fractions; spectrophotometric measurement of water density using a Specord 50 (ANALYTIK JENA) and 511 UV/Vis (Portlab) spectrophotometer to study the absorption spectra of samples in the UV and visible regions of the spectrum, followed by the calculation of indicators that characterize the dissolved organic matter, the degree of its humification, the proportion of autochthonous and allochthonous organic matter.

Keywords: organic matter, natural waters, complex of analytical methods

Целью исследования являлось изучение, типизация и сравнительный анализ органического вещества природных вод озер Владимирской области. Выявление региональных и локальных различий в миграции ионных форм, органических комплексов, взвесей в природных водах имеет большое практическое значение для прогнозирования и обоснования количественных моделей эволюции речного стока под влиянием различных природных и антропогенных факторов. Для получения информации об устойчивых корреляционных связях между микроэлементами и органическим веществом, а также механизмах их совместного транспорта и депонирования в различных природных условиях, в качестве объектов исследования были выбраны водоемы с различным уровнем первичной продуктивности: эвтрофное озеро Ершевик и дистрофное озеро Игнатково во Владимирской области на водосборном бассейне р. Клязьма. Вода оз. Ершевик характеризуется нейтральными значениями pH около 7, в то время как для оз. Игнатково pH 5.7. Более высокие показатели цветности, перманганатной окисляемости и БПК₅ получены для оз. Ершевик: цветность -179 град. Сr-Co шкалы; ПО 20 мг O₂/дм³; БПК₅ 2 мг O₂/дм³.

Органическое вещество в природных водах принимает активное участие в процессах миграции микроэлементов, играя определяющую роль в биогеохимических циклах микроэлементов. В работе обсуждаются результаты исследования органического вещества природных вод озер Владимирской области, полученные с применением комплекса аналитических методов. В качестве объектов исследования выбраны репрезентативные водоемы с различным уровнем первичной продуктивности: эвтрофное озеро Ершевик, дистрофное озеро Игнатково. Отдельно анализировали воды поверхностного эуфотического горизонта, придонного горизонта и иловые воды, выделенные из донных отложений.

Для изучения распределения органического вещества и микроэлементов в природных водах по размерным фракциям и отделения истинно растворенных форм металлов от взвешенных и коллоидных частиц природных вод применяли метод каскадной мембранной и ультрафильтрации с диаметром пор 0,45 мкм, 0,22 мкм и 1 кДа (0,014 мкм) на установке Amicon с последующим анализом содержания большого числа микроэлементов в выделенных фракциях природных вод методом ИСП-МС (ELEMENT-2, Thermo Scientific) (Алехин, 2010). В пробах природных вод определяли гидрохимические показатели по стандартным методикам ГОСТ. Предложенный комплекс

аналитических методов для определения содержания, состава и форм нахождения органического вещества и связанных с ним микроэлементов, также включает определение содержания POY и N на жидкостном элементном анализаторе LiquiTOC trace, Elementar; спектрофотометрическое измерение плотности вод на спектрофотометре Specord 50 (ANALYTIK JENA) и 511 UV/Vis (Portlab) для исследования спектров поглощения проб в УФ и видимой областях спектра; изучение молекулярно-массового распределения ОВ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в варианте гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1100 с диодно-матричным детектором. Колонка TSK G2000SW 7,5×300 мм. Элюент 0,1 М фосфатный буфер pH 7+0,1% ДСН (додецилсульфат натрия). Скорость – 0,5 мл/мин. Объем пробы 50 мкл. По полученным результатам выполнялся расчетом показателей, характеризующих растворенное органическое вещество, степень его гумификации, долю автохтонного и аллохтонного органического вещества.

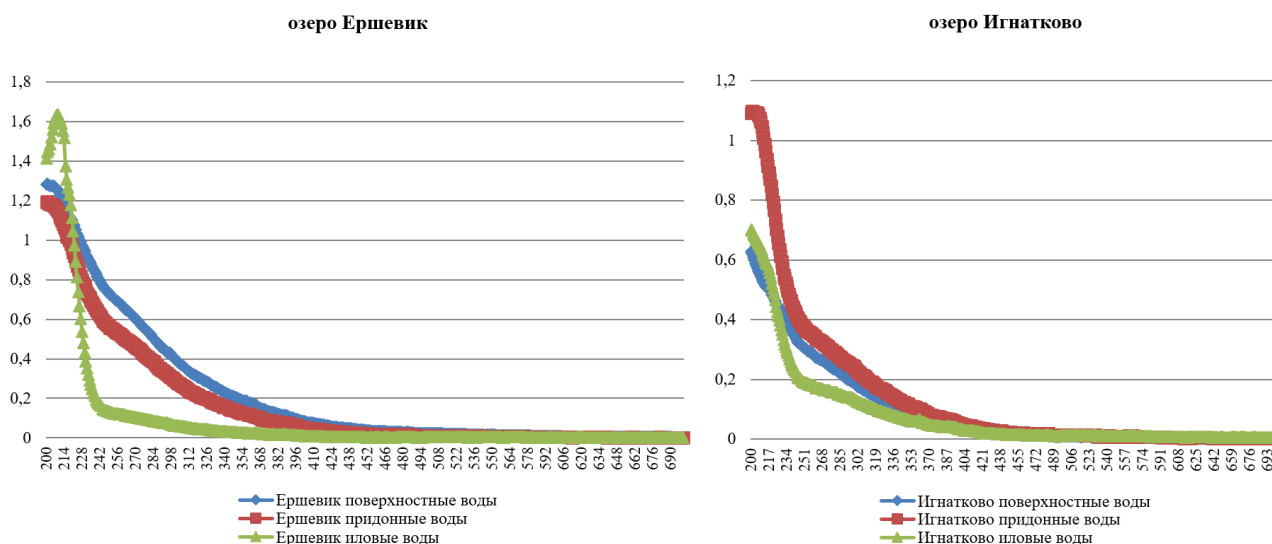


Рис. 1. Спектры поглощения растворенного органического вещества в природных водах.

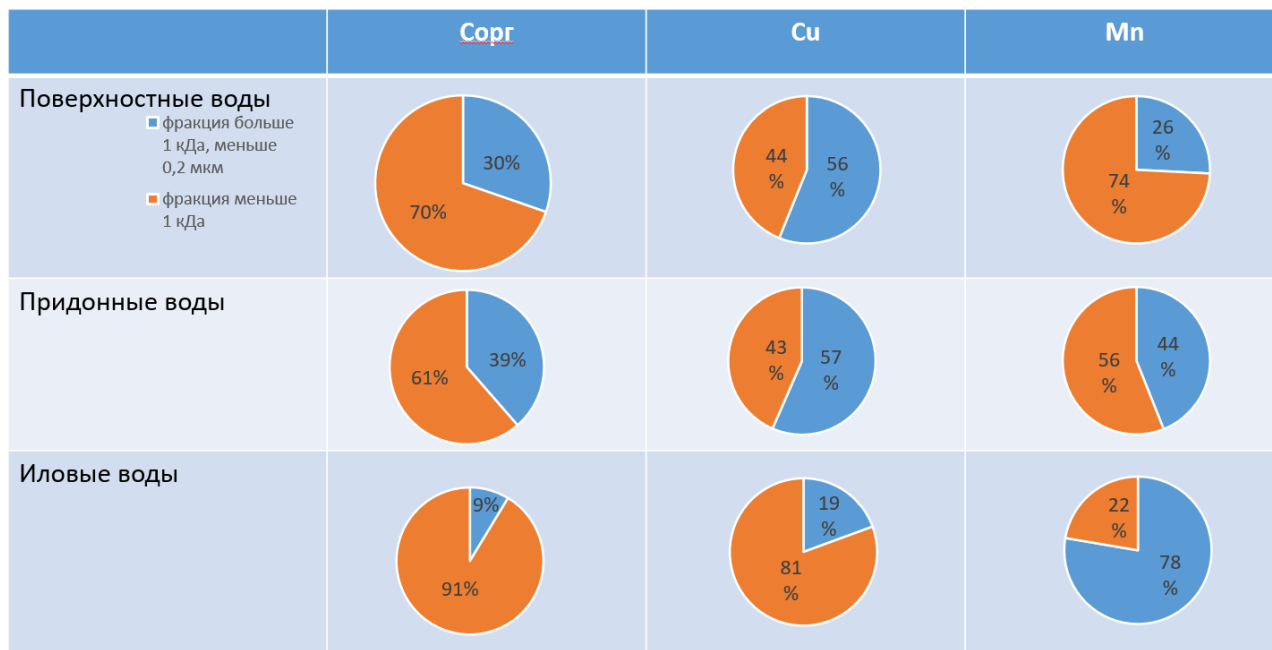


Рис. 2. Диаграммы массового распределения органического вещества и микроэлементов по размерным фракциям природных вод (на примере оз. Ершевик).

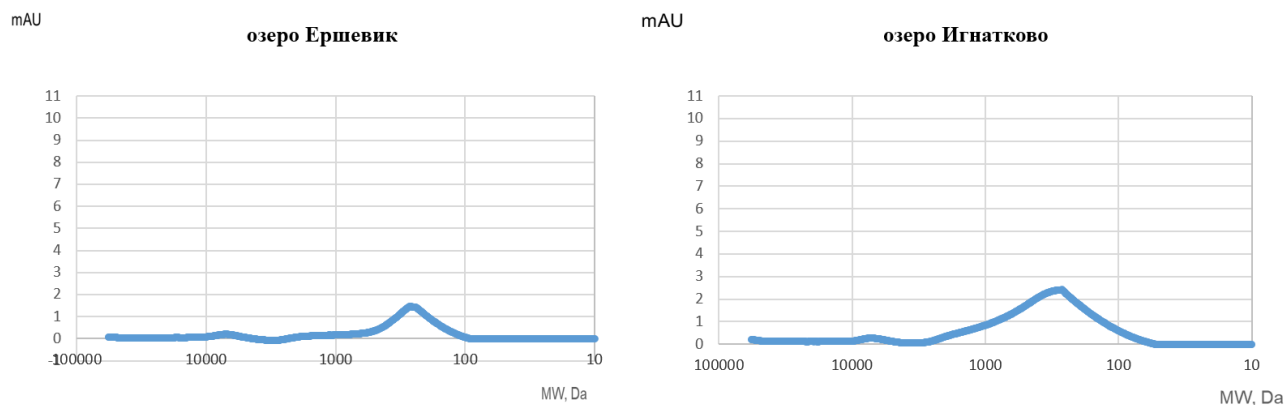


Рис. 3. Хроматограмма молекулярно-массового распределения органического вещества природных вод (фильтрат 0.2 мкм).

По спектрам поглощения (Рис.1) рассчитывались показатели, характеризующие растворенное органическое вещество: $SUVA$, E_{254}/E_{436} . Показатель $SUVA$ рассчитывался как отношение поглощения на 254 нм к содержанию растворенного органического углерода в пробе (Табл.1). Значение $SUVA > 4$ свидетельствует о преобладании гидрофобного и особенно ароматического материала, а то время как $SUVA < 3$ соответствует наличию в основном гидрофильного материала (Edzwaid, Tobiason 1999). Отношение E_{254}/E_{436} рассчитывается для оценки преобладания автохтонного или аллохтонного растворенного органического углерода (Battin, 1998). Для оз. Ершевик получены более высокие значения оптической плотности, которые коррелируют со степенью гумификации растворенного органического вещества, для оз. Игнатково эти показатели были в 2 раза ниже. Преобладающая роль гидрофобной и ароматической фракции в составе органического вещества характерна оз. Ершевик, особенно в летний период, в то время как для дистрофного озера Игнатково характерно преобладание гидрофильной фракции органического вещества. Высокие значения отношения E_{254}/E_{436} , особенно для придонного горизонта и иловых вод, полученные для оз. Ершевик, подтверждают преобладающую роль автохтонного органического вещества, образованного в результате биогеохимической деятельности водных растений и планктона внутри водоема. Для дистрофного озера Игнатково полученные показатели ниже, что свидетельствует о большом вкладе терригенного органического вещества в состав РОВ.

Таблица 1. Основные характеристики органического вещества природных вод озер
Владимирской области

	РОУ, мг/л	N, мг/л	E_{254}	E_{436}	C/ N	$SUVA$	E_{254}/E_{436}
озеро Ершевик							
исходная	19,3	1,09	0,868	0,053	18	5	16
поверхностн. воды (< 0,2 мкм)	18,3	0,98	0,698	0,048	19	4	15
поверхностн. воды (< 1 кДа)	16,5	0,89	0,496	0,021	19	3	24
придонные воды (< 0,2 мкм)	16,4	0,97	0,540	0,029	17	3	19
придонные воды (< 1 кДа)	14,7	0,99	0,392	0,013	15	3	30
иловые воды (< 0,2 мкм)	6,6	4,70	0,123	0,005	1,4	2	25
иловые воды (< 1 кДа)	5,7	4,56	0,095	0,002	1,3	2	48
озеро Игнатково							
исходная	9,9	0,51	0,306	0,019	19,4	3	16
поверхностн. воды (< 0,2 мкм)	9,3	0,39	0,295	0,021	23,8	3	14
поверхностн. воды (< 1 кДа)	8,8	0,32	0,243	0,011	27,5	3	22
придонные воды (< 0,2 мкм)	10,0	1,03	0,36	0,029	9,7	4	12
придонные воды (< 1 кДа)	7,0	0,62	0,179	0,008	11,3	3	22
иловые воды (< 0,2 мкм)	8,7	1,59	0,187	0,018	5,5	2	10
иловые воды (< 1 кДа)	6,3	0,97	0,114	0,010	6,5	2	11

Изучение распределения органического вещества природных вод по размерным фракциям свидетельствует о преобладании низкомолекулярного органического вещества (<1 кДа), доля которого

достигает 98% (Нис. 2). Не более 39% РОУ представлено фракцией от 0,2 мкм до 1 кДа. Распределение органического вещества и микроэлементов по фракциям идентичны для исследуемых озер и позволяет выявить общую закономерность поведения микроэлементов, характерную для экосистем водоемов средней полосы. Сравнительная характеристика органического вещества поверхностных вод показала, что малые озера характеризуются довольно высокими содержаниями РОУ 9-19 мг/л.

Результаты исследования молекулярно-массового распределения органических веществ методом ВЭЖХ показали, что полученные для поверхностных вод хроматограммы характеризуются мономодальным распределением, имеют идентичную форму. В поверхностных водах обоих озер в составе органического вещества преобладают низкомолекулярные органические соединения со средневесовыми молекулярными массами массой $M_w=269$ Da для оз. Игнатково и $M_w=258$ Da для оз. Ершевик (Нис.3). Причем концентрация их в оз. Игнатково существенно выше, чем в оз. Ершевик.

Обработка аналитических данных методом факторного и корреляционного математического анализа с помощью программы «Gold-геохимик» позволила выделить несколько групп элементов по степени корреляции их содержания с содержанием РОУ, Fe и Mn.

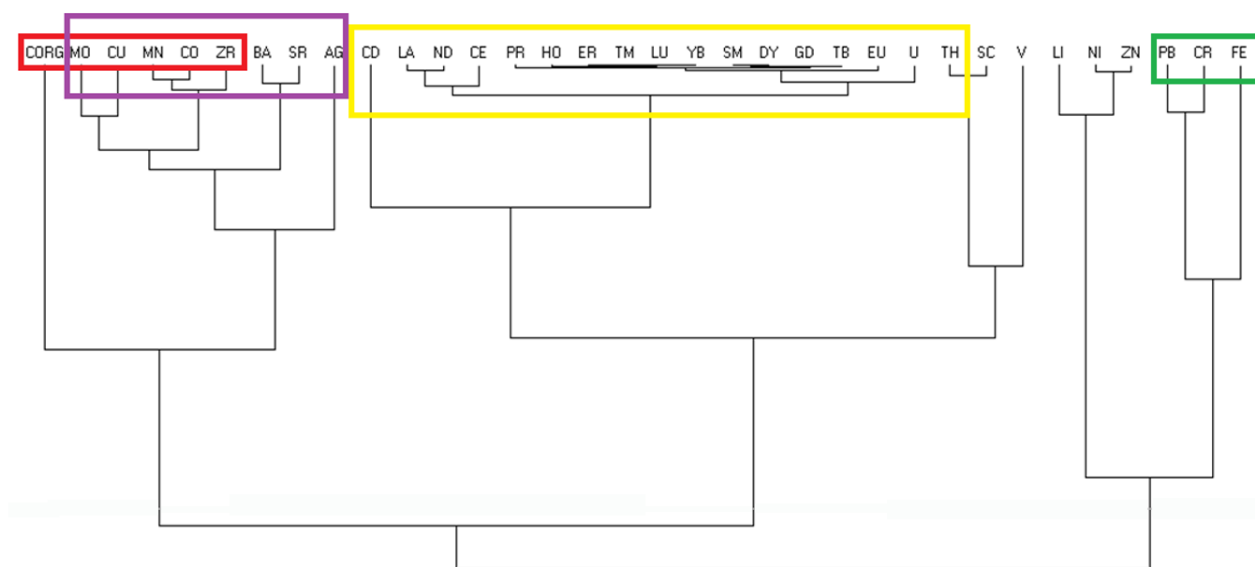


Рис. 4. Дендрограмма корреляционных связей.

Предложенный комплекс аналитических методов позволяет провести комплексное исследование содержания, состава и форм нахождения органического вещества и связанных с ним микроэлементов для выявления закономерностей совместной миграции в водных экосистемах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-05-00519, 18-05-00162.

Литература

- 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 // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геол. 2010. №6, С 49-55.
- Edzwald J.K., Tobiason J.E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. Water Science and Technology, 40, 1999. – P. 63-70.
- Battin T.J. Dissolved organic materials and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco River, Venezuela. Organic Geochemistry, 28, 1998, - P. 561-569.