

УДК 550.424.6

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
В СОПРЯЖЕННОМ РЯДУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД  
СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ<sup>1</sup>**

© 2019 г. О. Ю. Дроздова<sup>1,\*</sup>, С. М. Ильина<sup>2</sup>, Н. А. Анохина<sup>1</sup>, Ю. А. Завгородняя<sup>1</sup>,  
В. В. Демин<sup>1</sup>, С. А. Лапицкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Москва 119991 Россия, Ленинские горы

<sup>2</sup>Бюро геологических и горных исследований

Орлеан 45060 Франция, просп. Клод-Гюмен, 3

\*E-mail: drozdova\_olga@yahoo.fr

Поступила в редакцию 08.06.2016 г.

После доработки 17.12.2016 г.

Принята к публикации 29.06.2017 г.

Рассмотрены особенности состава органических веществ в сопряженном ряду природных вод (почвенная вода, болото, ручей и озеро). Определен состав алифатических и бензолкарбоновых кислот и гуминовых веществ. Установлено, что основную часть растворенного органического углерода составляют гуминовые вещества — от 28 (в водах озера) до 57% (в водах болота) со средневесовой молекулярной массой порядка 1 кДа, а количество алифатических и бензолкарбоновых кислот —  $\leq 2\%$  общего содержания углерода водорастворимых органических соединений. Показано, что в ряду исследуемых вод происходит трансформация растворенного органического вещества: изменяется состав и характеризующие его показатели, увеличивается доля фракции с молекулярной массой  $< 1$  кДа, что связано с фото- и биodeградацией высокомолекулярных органических соединений.

*Ключевые слова:* водорастворимые органические вещества, природные воды, гумусовые вещества.

DOI: 10.31857/S0321-059646143-50

## ВВЕДЕНИЕ

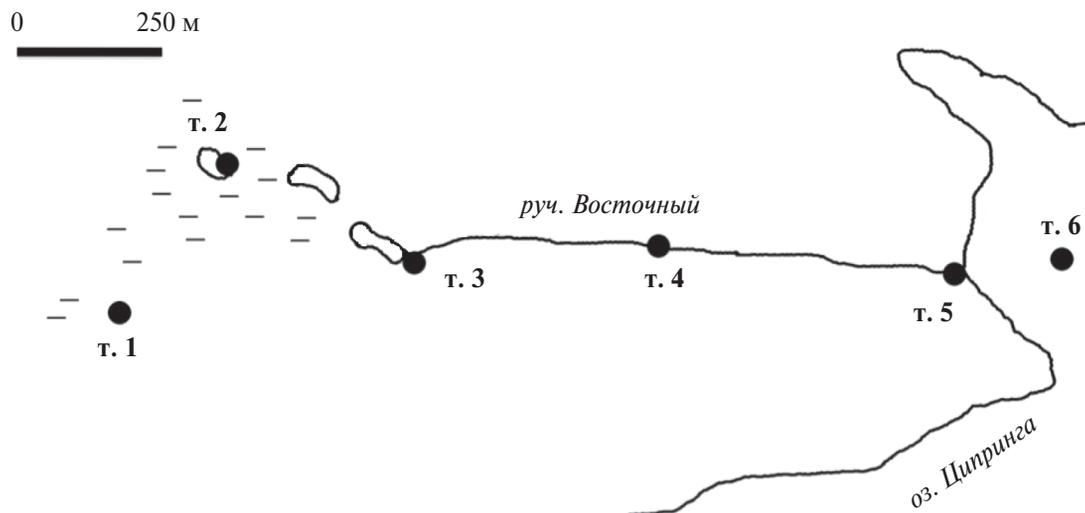
Устойчивость экосистем поверхностных вод в северных широтах во многом определяется присутствующими в них водорастворимыми органическими веществами (ОВ) различного генезиса — аллохтонными (их источник — гравитационные воды, дренирующие почвенный профиль) и автохтонными (их происхождение связано с макро- и микрогидробионтами). Наряду с неорганическими анионами многие из органических соединений поверхностных вод — эффективные комплексообразователи по отношению к ионам металлов. Это, во-первых, определяет широкое разнообразие форм миграции металлов и, во-вторых, снижает их токсичность, так как связанные в комплексы с гуминовыми веществами ионы металла не токсичны или об-

ладают низкой токсичностью [2, 27]. ОВ природных вод также участвуют в агрегации и/или диспергации неорганических коллоидов, образуя на поверхности частиц заряженные пленки. Соотношение этих процессов, т.е. устойчивость коллоидов в растворе и, следовательно, их транспорт зависят от природы и концентрации органических веществ в системе [33].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбор проб и натурные исследования проводились на территории водосборного бассейна ручья, представляющего собой типичную область формирования стока временных и постоянных водотоков, питающих оз. Ципринга (Северная Карелия). Протяженность ручья составляет  $\sim 1$  км, превышение — 50 м, площадь водосборного бассейна — 0.95 км<sup>2</sup>. Объектами исследования были почвенные воды (ПВ), свободно вытекающие из профиля торфяно-пере-

<sup>1</sup> Полевые исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты 15-05-05000, 16-05-00542 и 18-05-00162); аналитические исследования — РНФ (проект 14-50-00029).



**Рис. 1.** Картограмма отбора проб. Точки отбора почвенных вод (1), вод верхового болота, питающего ручей (2), в истоке ручья (3), в среднем течении ручья (4), в устье ручья (5), вод оз. Ципринга (6).

гноино-глеевой почвы; воды верхового болота, питающего ручей Восточный; воды руч. Восточного и воды оз. Ципринга (рис. 1).

In situ выполнялись измерения температуры, электропроводности (кондуктометр “Hanna, HI 9033”), pH (pH-метр “Hanna, HI 9025”) и щелочности — титрованием 0.1 н.  $H_2SO_4$  с индикатором метиловым оранжевым [1].

Пробы воды, отобранные для исследований в лаборатории, были профильтрованы через фильтры с размером пор 0.22 мкм (фирмы “Millipore”). В фильтрах определяли общее содержание растворенного органического углерода (РОУ) на анализаторе “LiquiTOC trace” (“Elementar”), содержание анионов методом ионной хроматографии (ионный хроматограф “Dionex ICS-2000”, колонка ion pac AS-17, 4×250 мм), общее содержание металлов на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС (“Agilent 7500”), содержание бензолкарбоновых кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на градиентном хроматографе “Agilent 1100” с детектором Uv-Vis. Спектры поглощения проб снимали на спектрофотометре “Specord 50” (“Analytik Jena”) и “511 UV/Vis” (“Portlab”). Все пробы отбирались в пяти повторностях.

Выделение гуминовых веществ (ГВ) из исследуемых природных вод проводилось на колонках ХАД-8 по методике IHSS [4, 26]. Молекулярно-массовое распределение (ММР) гуминовых веществ изучали с использованием метода ВЭЖХ (“Agilent 1100” с диодно-матричным детектором).

По спектрам поглощения водных проб рассчитывались показатели, характеризующие растворенное органическое вещество (РОВ): SUVA,  $E_{254}/E_{436}$  и  $E_{470}/E_{655}$ . Показатель SUVA рассчитывался как отношение поглощения пробы на 254 нм к содержанию РОУ в пробе.  $SUVA > 4$  указывает на преобладание гидрофобного и особенно ароматического материала, в то время как  $SUVA < 3$  соответствует наличию в основном гидрофильного материала в исследуемой пробе [10, 16, 17]. Для оценки преобладания автохтонного или аллохтонного РОВ рассчитывали отношение оптических плотностей пробы на 254 и 436 нм ( $E_{254}/E_{436}$ ) [6, 13, 15]. Отношение оптических плотностей пробы на 470 и 655 нм ( $E_{470}/E_{655}$ ) коррелирует со степенью гумификации РОВ [8, 13, 24].

Для получения распределения органических веществ по размерным фракциям в исследуемых природных водах в полевой лаборатории пробы последовательно пропускали через фильтры с размером пор 10, 5, 0.8, 0.22, 0.1 мкм и 100, 10, 1 кДа (с использованием фильтрационных установок фирмы Amicon). В процессе фильтрации контролировали значения pH в фильтрах, изменения составили  $\pm 0.1$ .

Кластерный анализ проводили с использованием программы Statistica 7.0, в качестве меры сходства применялось евклидово расстояние.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция среды исследованных природных вод меняется от слабокислой (ПВ и болото) до

**Таблица 1.** Химические характеристики исследуемых природных вод (æ – электропроводность, н.о. – не определено)

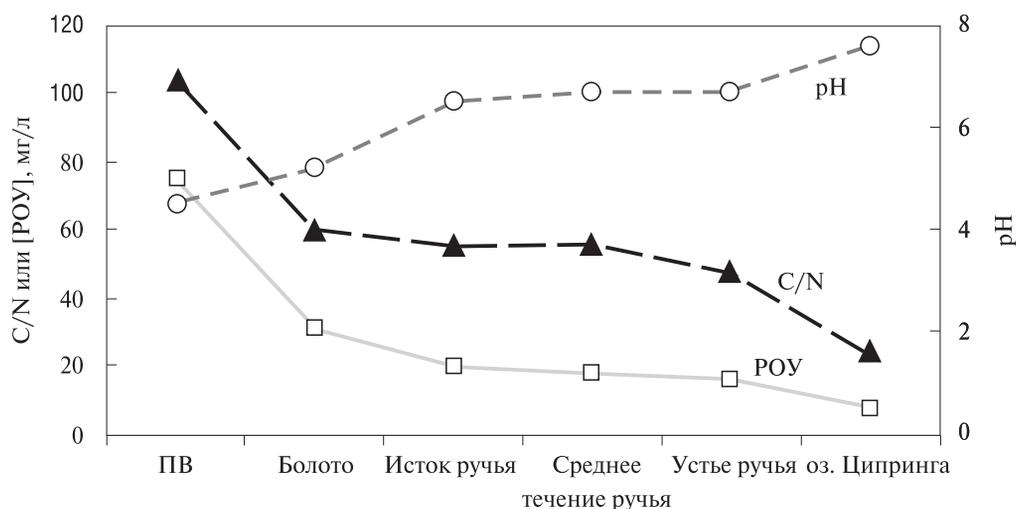
Параметры	ПВ	Болото	Исток ручья	Среднее течение ручья	Устье ручья	Озеро
pH	4.5	5.2	6.5	6.7	6.7	7.6
æ, мкСм/см	34	17.4	16.0	15.7	18.3	49
щелочность	н.о.	8.7	8.6	8.6	17.4	26.2
S <sub>NaCl</sub> , мг/л	31.9	10.2	8.2	8.0	8.7	23.3
Cl <sup>-</sup> , мг/л	1.1	0.5	0.4	0.4	0.6	0.8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0.2	0.7	0.7	0.9	0.1	0.08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	0.8	1.9	1.2	1.1	0.9	2.1
K <sup>+</sup> , мг/л	0.3	0.04	0.03	0.01	0.04	0.8
Na <sup>+</sup> , мг/л	1.2	0.9	0.8	0.8	1.0	1.2
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	1.3	3.2	2.3	2.2	3.3	6.1
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	0.4	0.6	0.5	0.5	0.8	1.7

нейтральной (воды ручья) и слабощелочной в оз. Ципринга (табл. 1; рис. 2). Высокое pH в водах озера может быть связано с сильным влиянием грунтового стока, питающего озеро, pH которого составляет 7.9.

На рис. 2 представлено распределение РОУ в исследованных поверхностных водах. ПВ характеризуются наибольшим содержанием РОУ. От болота, питающего ручей, и далее по течению ручья к депонирующему озеру происходит уменьшение содержания РОУ. Параллельно уменьшению содержания ОВ происходит изменение его качественного состава, о чем свиде-

тельствует резкое снижение величины C/N (отношение содержания органического углерода к содержанию азота) (рис. 2). Для ПВ величина C/N = 104 близка к таковой для биомассы хвойных растений [19, 29, 30], что говорит о доминирующей роли лигнино-целлюлозного комплекса подстилок в образовании РОУ в ПВ [11, 23, 29].

В пробах вод болота и ручья значение этого параметра составило от 56 до 60. Такие величины C/N, возможно, связаны с типом биомассы питающего ручей болота. Схожий качественный состав ОВ в истоке и устье исследуемого ручья, скорее всего, указывает на то, что водный ба-



**Рис. 2.** Значения pH, C/N и содержания РОУ в природных водах.

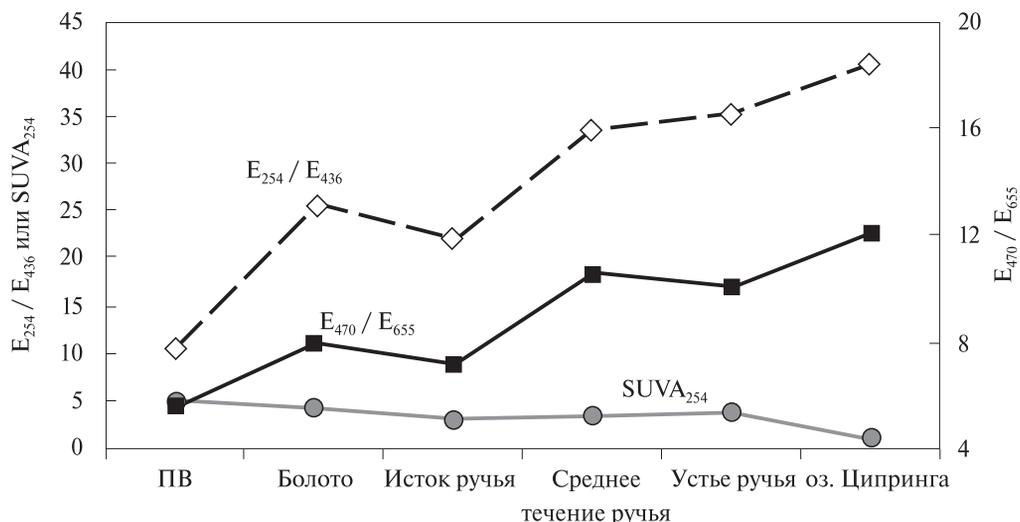


Рис. 3. Значения  $SUVA$ ,  $E_{254}/E_{436}$  и  $E_{470}/E_{655}$  в природных водах.

ланс данного объекта формируется в основном за счет вод питающего болота, а поступление ОВ в ручей с водами, дренирующими склоны его долины, имеет подчиненный характер. В воде оз. Ципринга  $C/N = 24$  характерно для мортмассы растительного сообщества водных экосистем (макрофиты и фитопланктон) и продуктов ее гумификации [34].

Наиболее высокие оптические плотности характерны для ПВ. Значения оптических плотностей для вод болота и ручья намного ниже, при этом самые низкие значения получены для вод озера. Значения показателя  $SUVA$  в исследуемых водных объектах меняются от 4.9 в ПВ до 1.1 в водах озера (рис. 3), что говорит о преобладающей роли гидрофобной части ОВ в ПВ и водах болота и ручья ( $SUVA > 4$ ), в то время как в водах озера выявлено явное доминирование гидрофильной части ( $SUVA < 3$ ).

Значения коэффициента  $E_{470}/E_{655}$  увеличиваются в 2 раза от ПВ до озера (рис. 3). Самые низкие значения  $E_{470}/E_{655}$  характерны для ПВ, вод болота и истока ручья, что свидетельствует о достаточно высокой степени гумификации ОВ в данных пробах. Эти значения близки к полученным для гуминовых кислот [3, 22]. Для вод болота, ручья и озера величины  $E_{470}/E_{655}$  значительно выше и приближаются к характерным для растворов фульвокислот [7, 31].

Для образцов природных вод исследуемого района значения  $E_{254}/E_{436}$  составили от 10 до 40. Минимальные значения данного показателя получены для проб ПВ, что говорит о преобладании терригенной составляющей в РОВ, а максимальные — для проб депонирующего

оз. Ципринга (рис. 3). Увеличение данного показателя в пробах исследуемых вод согласуется с изменением в них отношения  $C/N$ .

Результаты исследования показали, что система ГВ во всех изученных водных объектах характеризуется мономодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 4). Средневесовые молекулярные массы снижаются от ПВ к водам озера и составляют 1260, 1020, 980 и 960 Да для ПВ, болота, ручья и озера соответственно (табл. 2).

Распределение РОУ по размерным фракциям во всех исследуемых природных водах представлено на рис. 5.

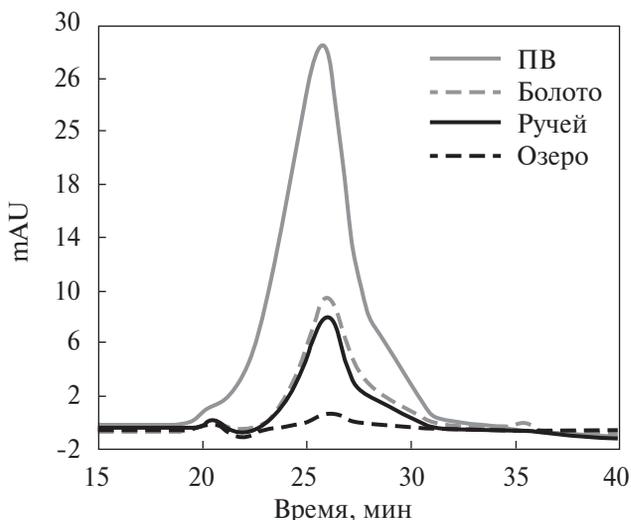
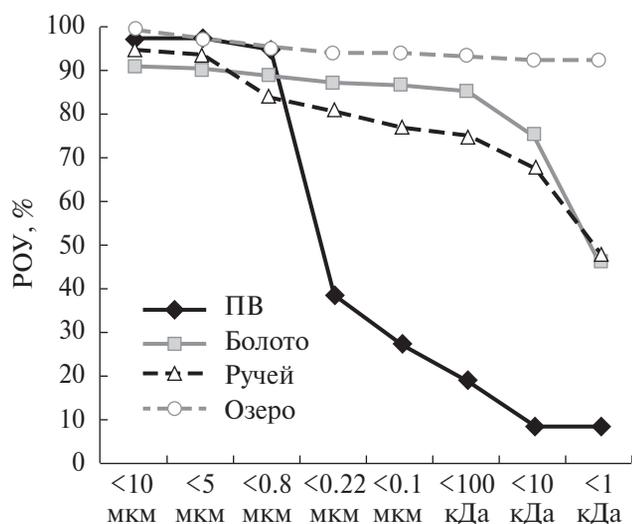


Рис. 4. Хроматограммы распределения ГВ, выделенных из природных вод.

**Таблица 2.** Содержание РОУ, анионов алифатических карбоновых кислот (АКК), бензолкарбоновых кислот (БКК), гуминовых веществ (ГВ) в поверхностных водах и средневесовые молекулярные массы (М<sub>0</sub>) гуминовых веществ природных вод (н.о. – не определено; расчет проводился с учетом содержания карбоксильных групп 10 мкг С/мг ГВ [18])

Параметры	ПВ	Болото	Ручей	Озеро
РОУ, мг/л	75	30	15	8
Ацетат, мг С/л	0.24	0.17	0.10	0.13
Формиат, мг С/л	0.04	0.00	н.о.	н.о.
Оксалат, мг С/л	0.04	0.01	0.01	0.01
Цитрат, мг С/л	0.02	0.02	н.о.	н.о.
Σ АКК, мг С/л	0.34	0.21	0.11	0.14
% Σ АКК от РОУ	0.5	0.7	0.7	1.8
<i>n</i> -кумаровая, мкг С/л	н.о.	0.43	0.13	н.о.
Феруловая, мкг С/л	0.15	н.о.	0.06	н.о.
Салициловая, мкг С/л	н.о.	0.75	0.09	0.69
Бензойная, мкг С/л	3.37	0.21	0.23	0.21
Коричная, мкг С/л	0.15	н.о.	н.о.	0.18
Σ БКК, мкг С/л	3.67	1.39	0.51	1.08
% Σ БКК от РОУ	0.005	0.005	0.003	0.013
ГВ, мг С/л	16	6	6	1
% ГВ от РОУ	42	57	37	28
М <sub>0</sub> (ГВ), Да	1260	1020	980	960

В пробах гравитационной почвенной воды большая часть органического углерода представлена размерной фракцией >0.22 мкм (61%). Доля фракции РОУ размером от 1 кДа до 0.22 мкм в ПВ составила 31%.



**Рис. 5.** Распределение РОУ по размерным фракциям в долях, %, от исходного содержания в природных водах.

В водах болота и ручья доминирует ОВ меньших размеров, ~50% органического углерода представлено фракцией <1 кДа. Доля размерной фракции 1–10 кДа составила 39 и 20% для болота и ручья соответственно. Не более 20% РОУ в этих пробах представлено фракцией размером >0.22 мкм.

Для вод озера выявлено полное доминирование размерной фракции РОУ < 1 кДа (92%), что типично для природных вод различных бореальных ландшафтов [12, 21].

В отобранных пробах вод определено содержание ряда АКК (уксусной, муравьиной, щавелевой и лимонной) и БКК (*n*-кумаровой, феруловой, салициловой, бензойной и коричной кислот) (табл. 2). Суммарное содержание идентифицированных АКК уменьшается от почвенных вод к водам озера и составляет 0.5% общего содержания РОУ в ПВ, 0.7% в водах болота и ручья и 1.8% в озере. Концентрация БКК в природных водах на два порядка ниже, чем АКК, и составляет 0.005, 0.005, 0.003 и 0.013% общего

**Таблица 3.** Результаты кластерного анализа (евклидово расстояние)

Объекты	ПВ	Болото	Ручей	Озеро
ПВ	0.0	10.5	10.5	15.3
Болото	10.5	0.0	0.7	5.0
Ручей	10.5	0.7	0.0	5.0
Озеро	15.3	5.0	5.0	0.0

содержания РОУ в ПВ, водах болота ручья и озера соответственно.

Доля углерода ГВ в составе ОВ исследованных вод составляет от 57 (болото) до 28% (озеро). Полученные результаты для ПВ (42% углерода ГВ от РОУ), вероятно, следует считать заниженными из-за того, что в данной работе при подготовке проб вод к анализу проводилась предфильтрация через мембрану 0.22 мкм, а как показано ранее, в данной пробе присутствует большое количество коллоидных частиц, содержащих органический углерод, размером >0.22 мкм.

По данным о содержании компонентов РОУ (АКК, БКК и ГВ) в исследуемых объектах проведен кластерный анализ (табл. 3). По полученным евклидовым расстояниям видно, что по составу органических компонентов наиболее близки между собой воды болота и ручья. Это говорит о том, что на данном участке не происходит значительной трансформации ОВ. Наибольшее евклидово расстояние – между кластером “ПВ” и другими объектами. Это свидетельствует о том, что при поступлении гравитационных вод из почв в болото происходит значительная трансформация аллохтонных ОВ.

Несмотря на то, что доля углерода идентифицированных авторами АКК составляет 0.5–1.8%

от РОУ, а доля углерода ГВ – 57–28%, судя по данным табл. 4, число карбоксильных групп АКК на порядок и более превышает содержание СООН-групп, связанных с ГВ. Следовательно, именно АКК в первую очередь могут связывать ионы Fe и других металлов.

В табл. 4 приведены соотношения общего содержания Fe и карбоксильных групп различных ОВ. В ПВ наблюдается значительное преобладание содержания Fe над содержанием карбоксильных групп ОВ. Как получено ранее в [14], в данной точке Fe находится в форме достаточно крупных коллоидов. Эти коллоиды, скорее всего, стабилизированы ОВ и, в первую очередь, ГВ [33], которые могут находиться на их поверхности, образуя пленки с высокой плотностью отрицательного заряда. Величины соотношения  $[Fe] / \sum [-COOH](AKK+BKK+GV)$  в остальных пробах находятся в диапазоне 0.02–0.4, в этих условиях вполне вероятно формирование комплексов Fe с органическими лигандами, содержащими СООН-группы типа 1:1 или 1:2 [24].

Изменения фракционного состава РОВ объектов исследования в целом согласуются с изменениями в данных пробах таких показателей, как  $C/N$ ,  $SUVA$ ,  $E_{254}/E_{436}$  и  $E_{470}/E_{655}$ , что соответствует деполимеризации высокомолекулярных гуминовых кислот почвы. Это может происходить вследствие деятельности гетеротрофного аэробного бактериопланктона, что известно по другим бореальным ландшафтам [20, 28] или в связи с фотодегградацией ОВ в озерах и ручьях [5, 9, 25, 32, 35]. Процессы фото- и боидеструкции высокомолекулярных аллохтонных ОВ могут привести к увеличению доли низкомолекулярных лигандов в ряду ПВ–болото–ручей–озеро.

**Таблица 4.** Молярные отношения содержаний железа (Fe) и карбоксильных групп алифатических карбоновых кислот (АКК), бензолкарбоновых кислот (БКК) и гуминовых веществ (ГВ) в поверхностных водах

Показатели	ПВ	Болото	Ручей	Озеро
$\sum [-COOH]$ АКК, мг/л	0.76	0.41	0.21	0.28
$[Fe] / \sum [-COOH]$ АКК	4.6	0.3	0.5	0.03
$\sum [-COOH]$ БКК, мкг/л	1.88	0.68	0.24	0.54
$[Fe] / \sum [-COOH]$ БКК	2833	223	471	17
$\sum [-COOH]$ ГВ, мг/л	0.32	0.17	0.06	0.02
$[Fe] / \sum [-COOH]$ ГВ	25	2.2	1.6	0.8
$[Fe] / \sum [-COOH]$ (АКК+БКК+ГВ)	3.9	0.2	0.4	0.02
$[Fe] / \sum [РОУ]$	0.02	0.002	0.002	0.0004

Также можно предположить, что после выхода из почвы РОВ подвергается активной деградации в застойных водоемах. Чем дольше время пребывания аллохтонного РОВ в системе, тем выше доля низкомолекулярных продуктов деградации РОВ.

### ВЫВОДЫ

В ходе исследований выявлено, что среди идентифицированных компонентов в составе ОВ исследуемых природных вод преобладают ГВ, которые составляют 28–57% общего содержания РОУ.

На основании полученных данных можно сделать выводы о том, что в ряду ПВ–болото–ручей–депонирующее озеро происходит трансформация РОВ. При этом наибольшие изменения состава РОВ наблюдаются на участке ПВ–болото. Если предположить, что скорость реакций комплексообразования высокая, то тогда на каждом из этих участков будет происходить изменение форм металлов, присутствующих в растворе.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что в темноокрашенных поверхностных водах Северной Карелии значительную роль в связывании ионов Fe и других металлов играют низкомолекулярные алифатические кислоты. В то же время в системах, содержащих одновременно высокие количества коллоидов Fe и ГВ (например, гравитационные почвенные воды), последние могут стабилизировать коллоиды, увеличивая их подвижность в поверхностных водах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. 488 с.
2. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 268 с.
3. *Adani F., Ricca G., Tambone F., Genevini P.* Isolation of the stable fraction, the core of the humic acid // *Chemosphere*. 2006. V. 65. № 8. P. 1300–1307.
4. *Aiken G.R.* Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances // *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation* / Eds Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. N. Y.: Wiley–Intersci., 1985. P. 363–385.
5. *Albinet A., Minero C., Vione D.* Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: negligible photoactivity of dissolved organic matter // *Sci. Total Environ.* 2010. V. 408. № 16. P. 3367–3373.
6. *Battin T.J.* Dissolved organic materials and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco River, Venezuela // *Org. Geochem.* 1998. V. 28. P. 561–569.
7. *Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.* Information provided on humic substances by E4/E6 ratios // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977. V. 41. № 2. P. 352–358.
8. *Chin Y.-P., Aiken G., O'Loughlin E.* Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28. P. 1853–1858.
9. *De Haan H.* Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water // *Limnol. Oceanogr.* 1993. V. 38. № 5. P. 1072–1076.
10. *Edzwald J.K., Tobiason J.E.* Enhanced coagulation: US requirements and a broader view // *Water Sci. Technol.* 1999. V. 40. P. 63–70.
11. *Guggenberger G., Christensen B.T., Zech W.* Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature // *Eur. J. Soil Sci.* 1994. V. 45. № 4. P. 449–458.
12. *Guo L., Semiletov I., Gustafsson O., Ingri J., Andersson P., Dudarev O., White D.* Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: implications for terrestrial organic carbon export // *Global Biogeochem. Cycles*. 2004. V. 18. № 1. GB1036. doi:10.1029/2003GB002087.
13. *Hur J., Williams M.A., Schlautman M.A.* Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis // *Chemosphere*. 2006. V. 63. P. 387–402.
14. *Ilna S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S.* 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. V. 22. № 1. P. 65–95.
15. *Jaffé R., Boyer J.N., Lu X., Maie N., Yang C., Scully N.M., Mock S.* Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrovedominated estuary by fluorescence analysis // *Mar. Chem.* 2004. V. 84. P. 195–210.
16. *Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpaa M.* An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment // *Chemosphere*. 2011. V. 83. P. 1431–1442.
17. *Minor E., Stephens B.* Dissolved organic matter characteristics within the Lake Superior watershed // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. P. 1489–1501.
18. *Oliver B., Thurman E., Malcolm R.* The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. P. 2031–2035.
19. *Onstad G.D., Canfield D.E., Quay P.D., Hedges J.I.* Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: lignin phenol and stable carbon iso-

- tope compositions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. № 20. P. 3539–3546.
20. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Audry S., Viers J., Dupré B. Effect of permafrost thawing on organic carbon and trace element colloidal speciation in the thermokarst lakes of western Siberia // *Biogeosci.* 2011. V. 8. P. 565–583.
  21. Prokushkin A.S., Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Korets M.A., Viers J., Prokushkin S.G., Amon R.M.W., Guggenberger G., McDowell W.H. Sources and the flux pattern of dissolved carbon in rivers of the Yenisey basin draining the Central Siberian Plateau // *Environ. Res. Lett.* 2011. V. 6. № 4. P. 45212–45225.
  22. Schnitzer M., Calderoni G. Some chemical characteristics of paleosol humic acids // *Chem. Geol.* 1985. V. 53. № 3–4. P. 175–184.
  23. See J.H., Bronk D.A. Changes in C:N ratios and chemical structures of estuarine humic substances during aging // *Mar. Chem.* 2005. V. 97. № 3–4. P. 334–346.
  24. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. 2nd Edition. N. Y.: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
  25. Thorn K.A., Younger S.J., Cox L.G. Order of functionality loss during photodegradation of aquatic humic substances // *J. Environ. Qual.* 2010. V. 39. № 4. P. 1416–1428.
  26. Thurman E.M., Malcolm R.L. Preparative isolation of aquatic humic substances // *Environ. Sci. Technol.* 1981. V. 15. № 4. P. 463–466.
  27. Town R.M., Filella M. A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters // *Aquat. Sci.* 2000. V. 62. № 3. P. 252–295.
  28. Tranvik L.J. Availability of dissolved organic carbon for planktonic bacteria in oligotrophic lakes of differing humic content // *Microb. Ecol.* 1988. V. 16. № 3. P. 311–322.
  29. Tremblay L., Benner R. Microbial contributions to N-immobilization and organic matter preservation in decaying plant detritus // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. № 1. P. 133–146.
  30. Twichell S.C., Meyers P.A., Diester-Haass L. Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguela Current upwelling system // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. № 7. P. 715–722.
  31. Uyguner C., Bekbolet M. Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter // *Desalination*. 2005. V. 176. № 1–3. P. 47–55.
  32. Wang G.S., Liao C.H., Wu F.J. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide // *Chemosphere*. 2001. V. 42. № 4. P. 379–387.
  33. Wilkinson K.J., Joz-Roland A., Buffle J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters // *Limnol. Oceanogr.* 1997. V. 42. № 8. P. 1714–1724.
  34. Wolfe A.P., Kaushal S.S., Fulton J.R., McKnight D.M. Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. № 15. P. 3217–3223.
  35. Zuo Y., Jones R.D. Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters – production of carbon monoxide // *Water Res.* 1997. V. 31. № 4. P. 850–858.

## TRANSFORMATION OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE CONJUGATE SERIES OF SURFACE WATERS OF NORTH KARELIA

O. Yu. Drozdova<sup>1,\*</sup>, S. M. Ilina<sup>2</sup>, N. A. Anokhina<sup>1</sup>, Yu. A. Zavgorodnyaya<sup>1</sup>, V. V. Demin<sup>1</sup>, S. A. Lapitskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup> Bureau of Geological and Mining Studies, Orlean, 45060 France

\*E-mail: drozdova\_olga@yahoo.fr

Received: 08.06.2016

Received version received: 17.12.2016

Accepted: 29.06.2017

In this study, compositions of organic matter were investigated in the conjugate series of natural waters, including that from soil water, wetlands, streams, and lakes. In determinations of compositions of aliphatic and benzoic acids and humic substances, humic substances comprised the bulk of dissolved organic carbon, with 28% in lake waters and 57% in waters of wetlands and a weighted average molecular mass of 1 kDa. Aliphatic and benzoic acids comprised  $\leq 2\%$  of the total carbon content of water-soluble organic compounds. Transformations of dissolved organic matter occurred in a series of surveyed waters. Specifically, compositions and specific characteristics are dynamic, and increases in the fraction with a molecular weight of  $< 1$  kDa were associated with photo- and bio-degradation of macromolecular organic compounds.

**Key words:** water-soluble organics, natural water, humic substances.

**DOI:** 10.31857/S0321-059646143-50