

УДК 556.114:544.526: 543.421/424

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ БОЛОТНЫХ ЛАНДШАФТОВ ЮЖНОЙ ТАЙГИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Раудина Татьяна Валериевна¹,
tanya_raud@mail.ru

Смирнов Сергей Васильевич^{1,2},
smirnov@imces.ru

Истигечев Георгий Игоревич¹,
istigechev.g@yandex.ru

Покровский Олег Сергеевич^{1,3},
oleg.pokrovsky@get.omp.eu

¹ Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

² Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3.

³ Институт экологии и окружающей среды Национального центра научных исследований,
Франция, 31400, г. Тулуза, пр. Эдуарда Беллина, 14.

Актуальность. Растворенное органическое вещество является одним из крупнейших биологически доступных источников углерода в наземных и водных экосистемах, а его динамика имеет решающее значение для локального и глобального циклов углерода. Деструкция органических веществ в ходе миграции определяет биологический круговорот элементов и их устойчивость. Важными процессами, которые приводят к преобразованию или удалению растворенного органического вещества являются био- и фотодеструкция. К настоящему моменту проведено достаточно исследований по изучению состава гумусовых веществ, форм металлов, процессов миграции органо-минеральных соединений в природных водах таежной зоны Западной Сибири, ведутся работы по изучению биодоступности растворенного органического углерода, однако механизмы его фотохимических превращений в разные сезоны года не изучены. При этом фотохимическая минерализация растворенных органических соединений в значительной степени регулирует биогеохимические циклы элементов путем изменения их биологической доступности, интенсивности эмиссии углекислоты с поверхностных вод в атмосферу, а также удаления растворенных микроэлементов посредством осаждения и коагуляции.

Цель: изучить влияние процесса фотодеструкции на качественный и количественный состав растворенных органических веществ и поведение металлов в пробах воды болотных ландшафтов таежной зоны Западной Сибири в пространственно-временном масштабе.

Объекты: почвенные воды Бакчарского болотного комплекса, расположенного в юго-восточной части Обь-Иртышском междуречье в пределах Васюганской равнины. Образцы воды отобраны из почвенных прикопок (40×40×40 см) в пределах открытой осоково-сфагновой топи, высокого яра (сосново-сфагново-кустарничковый фитоценоз с высокими соснами) и заболоченного смешанного леса в июне и октябре 2020 г. в предварительно вымытые темные емкости для последующей фильтрации и проведения экспериментальных работ.

Методы: температурные, потенциометрические, кондуктометрические измерения и определение содержания растворенного кислорода проведены с использованием WTW Multi 3430. Содержание растворенного органического углерода определяли методом высокотемпературного термического окисления с использованием анализатора Shimadzu TOC-LCPN с погрешностью 2 %. Поглощение измеряли при длине волны до 800 нм с шагом 1 нм с использованием кварцевой 10-мм кюветы на спектрофотометре Cary-50. Макро- и микроэлементный состав определяли с помощью ICP-MS Agilent ce 7500 с In и Re в качестве внутренних стандартов и тремя различными внешними стандартами. В экспериментальном дизайне фотодеградации следовали методологии, заключающейся в воздействии солнечного света на образцы, прошедшие стерильную фильтрацию с размером пор 0,2 мкм, в кварцевых реакторах в открытом бассейне.

Результаты. В ходе изученного влияния процесса фотодеструкции на качественный и количественный состав растворенных органических веществ и поведение металлов в пробах воды болотных ландшафтов таежной зоны Западной Сибири выявлены значимые различия ($p < 0,05$) рассматриваемых параметров в пространственно-временном масштабе. Установлено, что от 3 до 30 % РОУ может быть удалено из почвенной воды под воздействием солнечного света с максимальными значениями в начале июня. При этом осенью, несмотря на уменьшение количества солнечного радиации, фоторазлагаемый растворенный органический углерод также может достигать 10–12 %. В целом происходит уменьшение процента потери растворенного органического углерода в водах в ряду топь > яра > лес. Удаление РОУ может быть связано как с переходом части в неорганическую форму, так и с разрушением высокомолекулярных органических веществ. Отмечается значительное изменение оптических параметров, что согласуется с поведением растворенного органического вещества во время фотоллиза. Помимо этого, под воздействием инсоляции происходит трансформация органо-минеральных соединений, что приводит к изменению форм металлов. Наибольшие потери относительно контроля наблюдались для редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd), а также Ti, V, которые в отдельных случаях достигают 70 % (значительнее в водах топи). Данные микроэлемент-

ты показывают схожее поведение с растворенным органическим углеродом, Al и Fe, что подтверждает важность органических и органо-Fe-Al-коллоидов, определяющих поведение большинства элементов в кислых водах с высоким содержанием органического вещества.

Ключевые слова:

Растворенное органическое вещество, металлы, фотодеградация, экспериментальные работы, Бакчарский болотный массив, почвенные воды, торф, Западная Сибирь.

Введение

Растворенное органическое вещество (РОВ) является одним из крупнейших биологически доступных источников углерода в наземных и водных экосистемах, а его динамика имеет решающее значение для локального и глобального циклов углерода [1]. Воды бореальных регионов, в особенности дренирующие болотные массивы, отличаются высоким содержанием РОВ, количество и состав которого изменяется в пространстве и во времени не только из-за его близости к исходному материалу, но и из-за воздействия окружающей среды. Исследование взаимодействия органического вещества с ионами металлов, а также их трансформация актуальны для прогнозирования процессов перераспределения органических и органо-минеральных соединений в окружающей среде, формирования качества природных вод, токсичности и доступности металлов [2–5]. Важными процессами, которые приводят к преобразованию или удалению РОВ, являются био- и фотодеструкция [6–11 и др.]

Западная Сибирь, отличающаяся высокой заболоченностью [12–16], не может не обеспечивать вклад в общую био- и фоторазлагаемость РОВ в бореальных и циркумполярных регионах. В этой связи почвенные и поверхностные воды представляют особый интерес с точки зрения количественной оценки потенциала деструкции. К настоящему моменту проведено достаточно исследований по изучению состава гумусовых веществ, форм металлов, процессов миграции органо-минеральных соединений в природных водах таежной зоны Западной Сибири [17–22], имеются работы по изучению биодоступности растворенного органического углерода (РОУ) [23, 24], однако механизмы его фотохимических превращений в разные сезоны года не изучены. Также недостаточно исследований, посвященных судьбе металлов при фотолизе РОВ в естественных условиях [25–28]. При этом результаты исследований показали, что кислые воды, богатые железом, алюминием и РОВ, способны коагулировать коллоиды и вызывать осаждение гидроксида Fe/Al после фотодегградации комплексов РОВ–металл [29–32]. Таким образом, фотохимическая минерализация растворенных органических соединений в значительной степени регулирует биогеохимические циклы элементов путем изменения их биологической доступности [31, 33–37], интенсивности эмиссии углекислоты с поверхностных вод в атмосферу [38], а также удаления растворенных микроэлементов посредством осаждения и коагуляции [29]. Поэтому данное исследование направлено на изучение влияния процесса фотодеструкции на состав и свойства растворенных органических веществ и поведение металлов в летний и осенний периоды в пробах воды болотных ландшафтов таежной зоны Западной Сибири.

Объекты исследования

Район исследований расположен в юго-восточной части Западно-Сибирской низменности, на Обь-Иртышском междуречье, в пределах Васюганской равнины (рис. 1). Территория представляет собой холмистую заболоченную равнину с понижением абсолютных отметок в северном и северо-восточном направлении от 160 до 100 м. Поверхность междуречных пространств плоская, осложнена множеством неглубоких понижений. Значительные площади болот отличаются поверхностями с флювиогляциальным и денудационно-аккумулятивным рельефом. Для пойм и надпойменных террас р. Бакчар характерен эрозионно-аккумулятивный тип рельефа. Основные площади междуречных пространств занимают северные отроги Большого Васюганского болота, представленные верховыми олиготрофными комплексами. Почвообразующими породами являются субэдральные лессовидные отложения, которые мощной и однородной толщей от 5–10 до 40 м покрывают озерные глины и суглинки. Отложения болот представлены торфом, накопление которого началось около 8–9 тыс. лет назад. Глубинные проявления реликтовой мерзлоты отсутствуют, криогенные процессы носят сезонный характер. Эта территория относится к подзоне южной тайги и характеризуется избыточным увлажнением и недостаточной теплообеспеченностью. Климат континентальный со среднегодовой температурой от $-0,91$ до $+1,6$ °С. Годовое количество осадков колеблется от 450 до 500 мм с максимальными значениями в теплый период (июль–август) года (300–360 мм) [39].

В пределах Бакчарского болота (около д. Поляннка, $56^{\circ}57'17.10''$ с. ш., $82^{\circ}30'32.37''$ в. д.) из открытой осоково-сфагновой топи, высокого рья (сосново-сфагново-кустарничковый фитоценоз с высокими соснами) и заболоченного смешанного леса в июне и октябре 2020 г. из почвенных прикопок (40×40 см) были отобраны образцы воды для эксперимента по фотодегградации. Пробы воды отбирали в предварительно очищенные банки из ПВХ и хранили в холодильнике около двух–трех часов до прибытия в лабораторию. В полевых условиях в каждой точке отбора проб измерялись pH, температура воды, удельная электропроводность (Cond) и растворенный кислород с помощью WTW MULTI 3430 SET.

В ходе эксперимента по фотодеструкции образцы болотной и речной воды подвергались прямому воздействию солнечного света, а для контроля и сравнения динамики изменения проб часть проб была закрыта фольгой. Отобранные пробы природных вод фильтровались в ламинарном шкафу в темноте через одноразовые стерильные фильтровальные установки (размер пор фильтра 0,22 мкм, Millipore), что позво-

лило удалить взвешенное ОВ, получить стерильный образец и защитить его от инсоляции. Пробы в герметично закрытых стерильных кварцевых пробирках размещались под открытым солнцем в натуральных условиях на глубину около 15 см в бассейнах. Эксперимент длился 28 суток, в течение которых регулярно проводились замеры температуры воды (АИПТ, ИМКЭС СО РАН) и энергетической освещенности (УФ-радиометр NILU-UV-6T и пиранометр Kipp &

Zonen CM-11) в месте проведения эксперимента. Температура воды составляла $18,6 \pm 5$ °C с 5 июня по 4 июля и $1,8 \pm 0,6$ °C в октябре. Соответственно, средние значения мощности потока суммарной солнечной радиации достигали 300–480 и 26–204 Вт/м². Время в четыре недели выбрано в соответствии с периодом биodeградации [26], а также с учетом предыдущих исследований по фотodeградации (обычно составляет от 15 до 70 дней) [40–43].

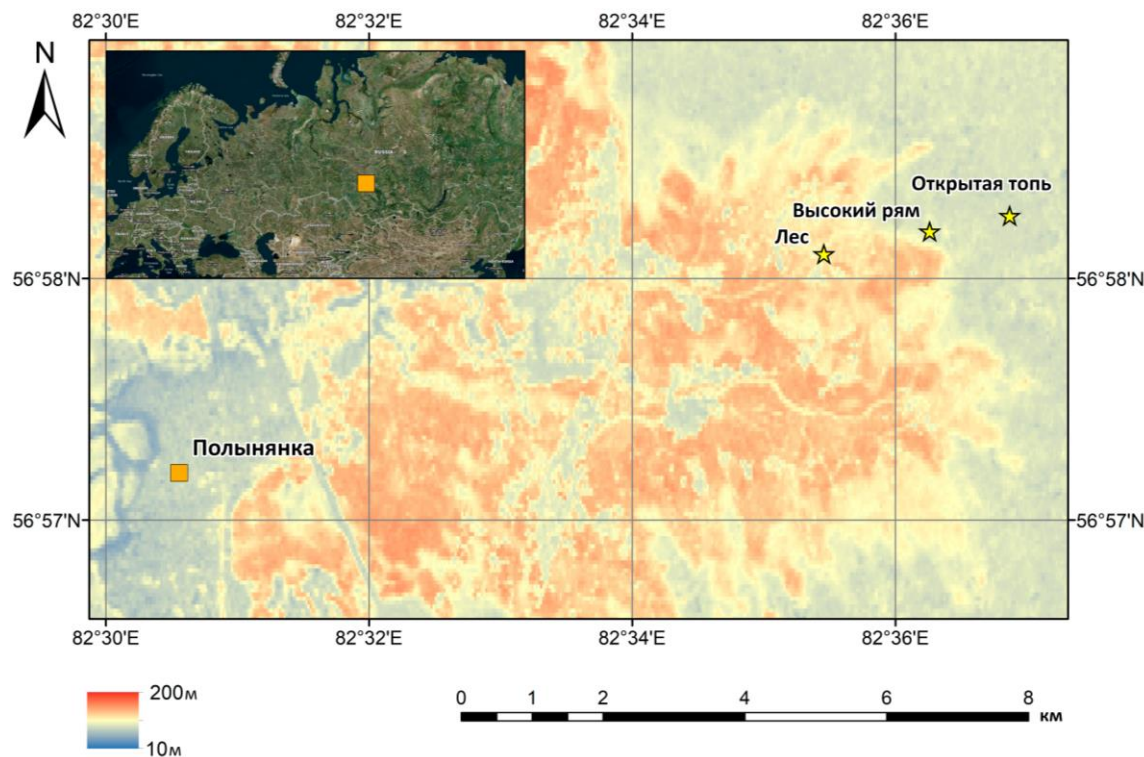


Рис. 1. Район исследований с точками пробоотбора (желтые звездочки) на Бакчарском болоте (северо-восточная часть Большого Васюганского болота), которые представлены открытой топью, высоким рямом и заболоченным лесом. Детальная ландшафтная характеристика представлена в [24]

Fig. 1. Study site with sampling points (yellow asterisks) in the Bakchar Bog (northeastern part of the Great Vasyugan Mire): open sedge-sphagnum fen; tall ryam (pine-shrub-sphagnum phytocenosis with high pine trees); waterlogged pine-birch forest. A detailed illustration of the ecological context is presented in [24]

При отборе проб (две повторности) на 2, 7, 14, 21 и 28 сутки проводилась повторная фильтрация через фильтры с размером пор 0,22 мкм. В фильтрах определялись рН, электропроводность, растворенный органический углерод, РОУ (Shimadzu TOC-LCPN), спектрофотометрические характеристики (Variscen, Cary 50 Scan. U –Visible), а также макро-, микроэлементный состав (Shimadzu TOC-LCPN). Для учета микробного загрязнения в ходе фотодеструкции выполнен прямой подсчет общего микробного числа использованием люминесцентного микроскопа (Zeiss Axio ImagerZ2) по стандартной методике [44]. Содержание фоторазлагаемого углерода (% ФРОУ) было рассчитано в процентах потерь относительно контроля в каждый момент времени отбора проб. Данные измерений поглощения в УФ- и видимой области использовались для расчета различных показателей качества РОУ. Наклоны спектра поглощения определялись на основании экспоненциальной зависимости для

длин волн 275–295 нм ($S_{275-295}$) и 350–400 нм ($S_{350-400}$), а коэффициент наклона спектра (S_R) рассчитывали как соотношение между ними [45]. Удельное УФ-поглощение ($SUVA_{254}$ или поглощение при 254 нм, нормированное на концентрацию РОУ), отношения $E_2:E_4$ (поглощение при 254 и 436 нм) и $E_2:E_3$ (поглощение при 250 и 365 нм), средневесовой индекс молекулярной массы (WAMW) использовались для определения ароматичности, молекулярной массы и источника РОВ [45–50]. Данные обрабатывались с использованием программного обеспечения STATISTICA-12 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA). Все графики и рисунки были созданы с использованием MS Excel 2010 и CorelDRAW 2019.

Результаты и обсуждение

Рассматриваемые воды различаются по физико-химическим, оптическим параметрам и концентрациям РОУ как в сезонном, так и в пространственном от-

ношении ($N=21,3$; $p<0,05$). Значения рН колеблются от 3,7 (открытая топь) до 4,5 (заболоченный лес) с более высокими показателями в осенний период. Явной закономерности в концентрациях растворимых солей (удельная электропроводность ≤ 54 мкСм·см⁻¹) по ландшафтам не обнаружено. При этом в период осенней межени из-за маловодья и медленного водообмена значения в целом несколько возрастают. Концентрации РОУ, изменяющиеся от 39 до 84 мг/л, также показывают более высокие значения осенью с максимумами в водах леса и рьяма. Весенне-летние условия характеризуются более высокими значениями $SUVA_{254}$ (3,6–4,9) по сравнению с осенними пробами воды (3,4–4,3), что указывает на изменение качественного состава РОВ, а именно сдвиг от наземного высокомолекулярного в сторону низкомолекуляр-

ного и менее ароматического. Значения WAMW показали аналогичный сезонный характер, как и $SUVA_{254}$ ($r=0,89$, $p<0,05$). Дополнительное исследование отношений $E_2:E_3$ и $E_2:E_4$ показало обратные линейные зависимости с $SUVA_{254}$ ($r= -0,84$ и $-0,78$ соответственно при $p<0,001$), что согласуются с закономерностями, описанными выше. Соответственно весной при повышении уровня воды происходит рост аллохтонного высокоароматического органического вещества, образовавшегося в результате усиливающегося водообмена и выщелачивания поверхностных торфяных горизонтов.

В ходе проведенного эксперимента по фотодegradации выявлены значимые различия рассматриваемых параметров между ландшафтами и сезонами (таблица).

Таблица. *U-критерий Манна–Уитни, показывающий разницу в содержании РОУ, ряда элементов, а также оптических параметрах во время экспериментов по фоторазложению между двумя сезонами с учетом микроландшафтов. Отмеченные корреляции значимы при $p<0,05$*

Table. *Mann–Whitney U-test showing the difference in dissolved organic carbon, element concentrations and UV-visible absorbance indices during photodegradation experiments between two seasons considering microlandscapes. Marked correlations are significant at $p<0,05$*

Параметр/Parametr	Июнь и октябрь/June vs. October								
	Открытая топь/Open fen			Лес/Forest			Высокий рям/Tall gyam		
	U	Z	p-value	U	Z	p-value	U	Z	p-value
РОУ	47	-1,14	0,255	0	-4,03	<0,01	0	-4,03	<0,01
$SUVA_{254}$	12	-3,29	<0,01	3	3,85	<0,01	5	3,72	<0,01
$E_{254}:E_{436}$	27	2,37	0,018	22	-2,68	0,007	23	-2,62	0,009
$E_{254}:E_{365}$	0	4,03	<0,01	0	-4,03	<0,01	31	-2,12	0,034
$E_{365}:E_{470}$	64	0,09	0,926	61	-0,28	0,782	61	-0,28	0,782
WAMW	12	-3,29	<0,01	12	3,29	0,001	17	2,98	0,003
S_R	0	-4,03	<0,01	0	-4,03	<0,01	0	-4,03	<0,01
Li	55,0	0,33	0,743	17	-2,82	0,005	37	1,51	0,131
B	24,0	-2,36	0,018	21	2,56	0,010	0	3,94	<0,01
Na	23,0	1,90	0,057	22	-2,50	0,013	35	-1,64	0,101
Mg	0,0	3,94	<0,01	0	-3,94	<0,01	3	3,74	<0,01
Al	17,0	2,82	0,005	0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
Si	49,0	-0,72	0,470	12	3,15	0,002	41	-1,25	0,212
Ca	13,0	3,09	0,002	0	-3,94	<0,01	58	-0,13	0,896
Sc	0,0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
Ti	13,0	3,09	0,002	0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
V	31,0	2,43	0,015	18	-2,76	0,006	0	3,94	<0,01
Cr	14,0	-1,84	0,066	1	3,87	<0,01	0	3,94	<0,01
Mn	28,0	-2,10	0,036	0	-3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
Fe	24,0	2,36	0,018	0	-3,15	0,002	22	2,50	<0,01
Co	33,0	-1,77	0,076	41	1,25	0,212	11	3,22	0,001
Ni	51,0	-0,59	0,555	0	-3,94	<0,01	0	-3,94	<0,01
Cu	0,0	-3,94	<0,01	57	-0,20	0,844	2	3,81	<0,01
Zn	18,0	-2,76	0,006	32	-1,84	0,066	28	-2,10	0,036
As	32,0	-1,84	0,066	0	-3,94	<0,01	17	-2,82	0,005
Rb	0,0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
Sr	0,0	3,94	<0,01	0	-3,94	<0,01	53	0,46	0,646
Y	38,0	-1,44	0,149	2	3,81	<0,01	0	3,94	<0,01
Mo	36,0	1,58	0,115	51	-0,59	0,555	23	1,98	0,048
Cd	42,0	1,18	0,237	16	2,89	0,004	1	3,87	<0,01
Sb	28,0	-2,10	0,036	36	1,58	0,115	55	-0,33	0,743
Cs	1,0	3,87	<0,01	0	3,94	<0,01	2	3,81	<0,01
Ba	0,0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
La	17,0	-2,82	0,005	1	3,87	<0,01	0	3,94	<0,01
Ce	32,0	3,02	0,003	0	3,94	<0,01	0	3,94	<0,01
Pr	26,0	2,23	0,026	0	3,94	<0,01	17	2,82	0,005
Nd	0,0	3,44	<0,01	0	3,94	<0,01	9	3,35	0,001
Pb	16,0	2,89	0,004	1	3,87	<0,01	0	3,94	<0,01
U	24,0	2,36	0,018	5	-3,61	<0,01	49	0,72	0,47

Стоит отметить, что в ходе эксперимента микробное разложение оказало незначительное влияние на результаты фотодеструкции РОУ, поскольку количество бактерий в начале эксперимента и через 14 и 28 дней составляло от 1 до 100 КОЕ мл⁻¹. Это в свою очередь в 100–1000 раз меньше, чем количество клеток в экспериментах по биодegradации, проводимых в нестерилизованной воде в течение того же периода времени [24]. В первые дни облучения в пробах воды уменьшались (от 4,5 до 3,8) значения рН независимо от сезона, а затем оставались довольно стабильными до конца эксперимента. Удельная проводимость напротив не продемонстрировала каких-либо систематических колебаний.

В отношении концентрации РОУ наблюдалось значимое линейное ($R^2 \geq 0,7$; $p < 0,05$) снижение и со-

ответственно увеличение процента ФРОУ со временем во фракции $< 0,22$ мкм как в сезонном, так и в пространственном отношении (рис. 2). Снижение концентраций РОУ может быть связано как с переходом части в неорганическую форму, так и с разрушением высокомолекулярных органических веществ. Максимум фотодegradации РОУ приходилось на июнь (19–30 %), что согласуется с количеством суммарной радиации, которая выше в этот период года. В целом происходит уменьшение процента потери РОУ в водах в ряду топь>рям>лес, что может объясняться исходным качественным составом РОВ в этих объектах (в водах топи исходно доминируют гидрофильные низкомолекулярные соединения).

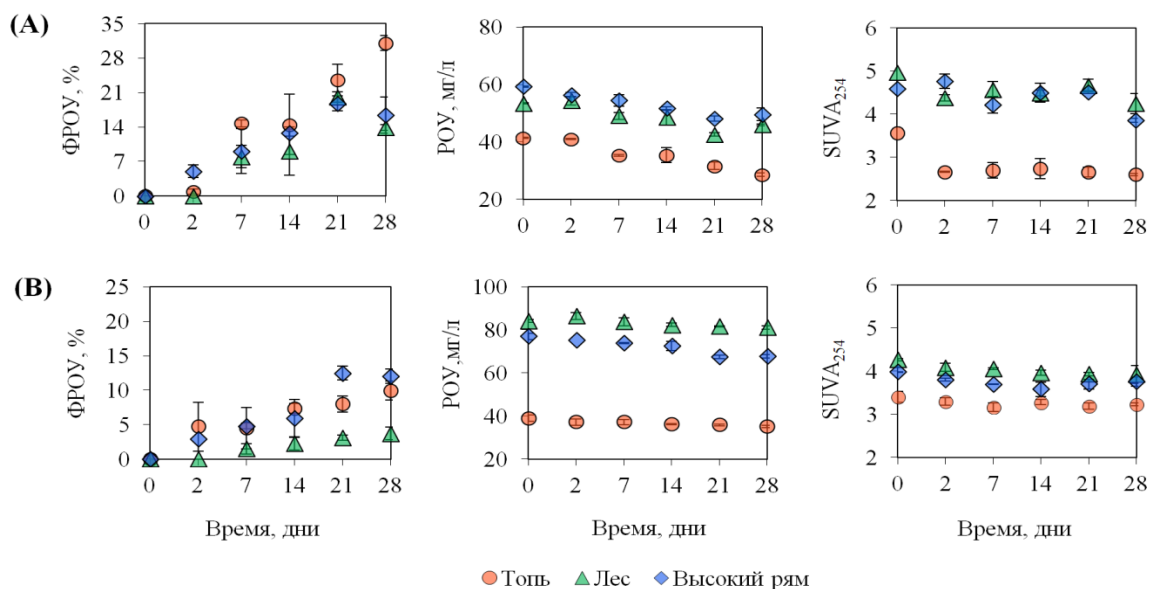


Рис. 2. Изменение концентрации РОУ (мг/л), ФРОУ (в процентах потери по отношению к контролю в каждый момент времени отбора проб) и $SUVA_{254}$ в ходе экспериментов по фотодegradации вод различных болотных ландшафтов и времен года (А – июнь; В – октябрь). Погрешности составляют ± 1 стандартное отклонение от трех повторностей

Fig. 2. Evolution of DOC concentration ($mg L^{-1}$), photodegradable DOC (percent loss relative to the control at each sampling time point), and $SUVA_{254}$ during photodegradation experiments in waters of different bog landscapes and seasons (A – June; B – October). The error bars are ± 1 SD of the triplicates

Такой показатель, как $SUVA_{254}$, косвенно описывающий содержание ароматических фрагментов в составе РОВ, а также его происхождение [46–49], имел тенденцию к уменьшению величин к концу эксперимента, что указывает на увеличение в составе РОВ гидрофильных алифатических соединений с низкой молекулярной массой. Оптические параметры ($E_2:E_3$, $E_2:E_4$, S_R) согласуются с полученными значениями $SUVA_{254}$, а именно отрицательно коррелируют с последним ($r = -0,59 \dots -0,75$ $p < 0,05$). Изменения спектральных отношений ($S_{275-295}$ и $S_{350-400}$) и величины S_R в зависимости от времени в образцах воды различных ландшафтных и сезонных условий показаны на рис. 3. Величина $S_{275-295}$ увеличивалась со временем, в то время как $S_{350-400}$ демонстрировала больший разброс со временем, но в целом к 28 дню уменьшилась. Наконец, значение S_R также возрастало, что аналогично спектральному отношению $S_{275-295}$. В целом

изменения оптических параметров отражают уменьшение молекулярной массы РОВ предположительно за счет нарушения структуры высокомолекулярных хромофоров при фотообесцвечивании, что и ведет к смещению отношений высоко- и низкомолекулярных соединений РОВ [45]. Многочисленные исследования РОВ подтверждают, что фотодegradация окрашенного растворенного органического вещества ведет к значительным изменениям оптических параметров, иногда превышающим потери РОУ [37, 43, 50, 51].

Большинство макро- и микроэлементов не показали каких-либо значительных изменений (при $p < 0,05$) в концентрациях в ходе экспериментов по фотодegradации. В то же время для ряда микроэлементов (Fe, Al, Ti, V, Mn, Y, La, Ce, Pr, Nd, и Pb) отмечается значимое систематическое линейное снижение ($R^2 = 0,58-0,94$; $p < 0,05$), в особенности в водах в июне по сравнению с октябрём (рис. 4, таблица).

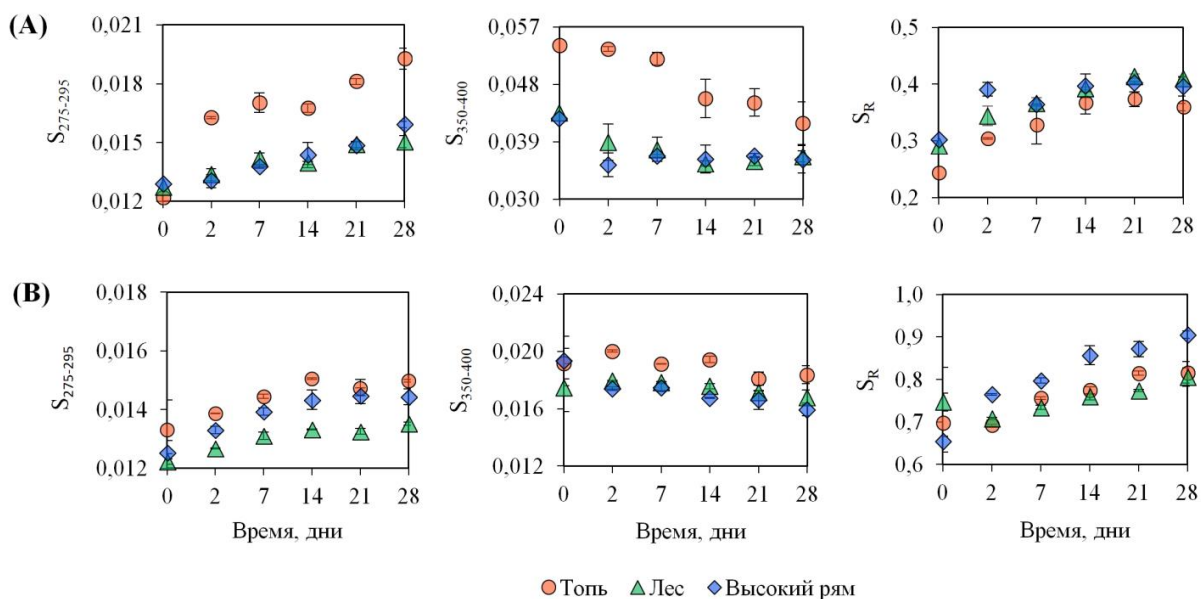


Рис. 3. Изменение спектральных отношений $S_{275-295}$ и $S_{350-400}$ и коэффициента наклона S_R при фотолизе вод различных болотных ландшафтов и сезонов (А – июнь; В – октябрь). Погрешности составляют ± 1 стандартное отклонение от трех повторностей

Fig. 3. Evolution of spectral ratios $S_{275-295}$ and $S_{350-400}$ as well as the slope ratio S_R during the photolysis in waters of different bog landscapes and seasons (A – June; B – October). The error bars are ± 1 SD of the triplicates

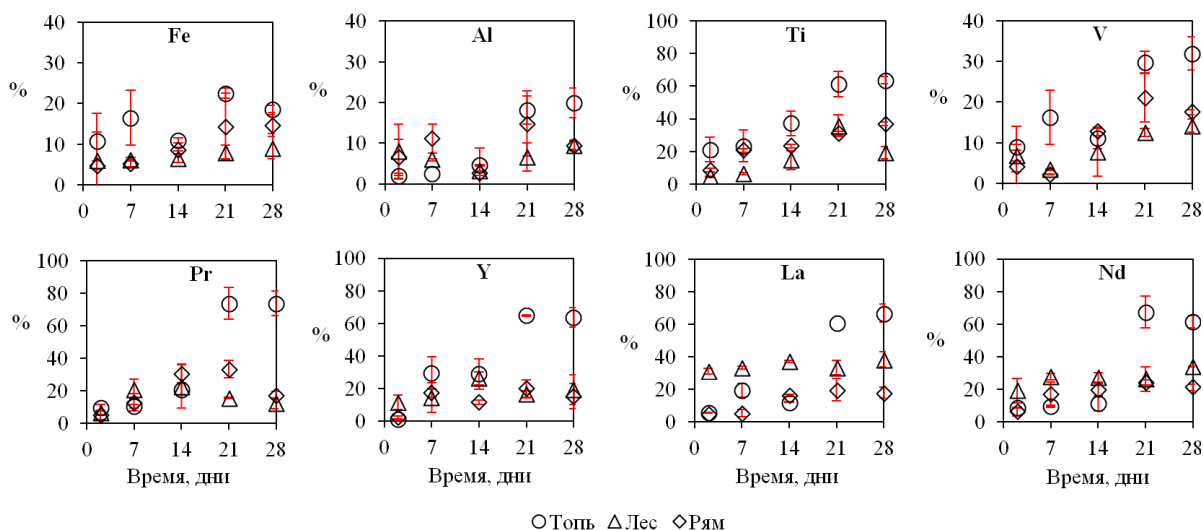


Рис. 4. Процент удаления элементов относительно контроля при фотодegradации в июне в зависимости от времени. Погрешности составляют ± 1 стандартное отклонение от трех повторностей

Fig. 4. Percentage of removed elements during photodegradation in June as a function of time. The error bars are ± 1 SD of the triplicates

Наибольшие потери относительно контроля наблюдались для редкоземельных элементов (РЗЭ) (Y, La, Ce, Pr, Nd), а также Ti, V, которые в отдельных случаях достигают 70 % (значительнее в водах топи). Снижение Fe, Al составило от 6 до 30 % к 21–28 дню эксперимента. При этом упомянутые элементы положительно коррелируют между собой и с РОУ, что говорит о схожем их поведении во время фотолиза РОВ ($r \geq 0,62$ при $p < 0,05$). Данные элементы являются одними из основных растворенных компонентов в обогащенных органическим веществом гумусовой природы водах, и биогеохимия большинства микроэлементов обуславливается их ассоциацией с Fe/Al-ор-

ганоминеральными коллоидами [2–4, 52–54]. Поэтому значительное изменение поведения растворенного Fe, Al вместе с некоторыми микроэлементами (Ti, V, и РЗЭ) и РОУ при фотолизе вод отражает совместную трансформацию и коагуляцию органо-Fe-Al коллоидов. Многие другие, достаточно консервативные элементы (щелочные, щелочноземельные металлы) не изменяют значимо свои концентрации, и их потери в среднем составляют 10 ± 10 % ($R^2 < 0,3$; $p < 0,05$).

Несмотря на имеющуюся противоречивую информацию о процессах био- и фотодеструкции [55, 56], которая в большинстве случаев относится к высокоширотным торфяникам, полученные в насто-

ящей работе результаты сопоставимы с имеющимися данными, согласно которым фотохимическое окисление может составлять от 70 до 95 % общего количества РОУ, перерабатываемого в водной толще [37, 38, 40, 42, 57, 58]. В целом различия в фоторазлагаемости РОВ могут обуславливаться как временем его пребывания в воде (чем короче это время, например, в малых реках, тем выше фототабильность РОУ), так и способом отбора проб (стоячая вода в середине лета более устойчива, поскольку уже подверглась воздействию солнечного света).

Заключение

Изучено влияние процесса фотодеструкции на качественный и количественный состав растворенных органических веществ и поведение металлов в пробах воды болотных ландшафтов таежной зоны Западной Сибири в пространственно-временном масштабе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biogeochemistry of carbon, major and trace elements in watersheds of northern Eurasia drained to the arctic ocean: the change of fluxes, sources and mechanisms under the climate warming prospective / O.S. Pokrovsky, J. Viers, B. Dupré, F. Chabaux, J. Gailardet, S. Audry, A.S. Prokushkin, L.S. Shirokova, S.N. Kirpotin, S.A. Lapitsky, V.P. Shevchenko // *Comptes Rendus Geoscience*. – 2012. – V. 344. – № 11–12. – P. 663–677.
2. 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. – V. 190. – № 1–4. – P. 141–179.
3. Aiken G.R., Hsu-Kim H., Ryan J.N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 48. – № 8. – P. 3196–3201.
4. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a subarctic watershed / S.M. Ilina, S.A. Lapitskiy, Y.V. Alekhin, J. Viers, M. Benedetti, O.S. Pokrovsky // *Aquat. Geochem.* – 2016. – V. 22. – № 1. – P. 65–95.
5. Colloidal organic carbon and trace elements in peat porewaters across a permafrost gradient in Western Siberia / T.V. Raudina, S.V. Loiko, D.M. Kuzmina, L.S. Shirokova, S.P. Kulizhskiy, E.A. Golovatskaya, O.S. Pokrovsky // *Geoderma*. – 2021. – V. 390. – P. 114971.
6. Low biodegradability of particulate organic carbon mobilized from thaw slumps on the Peel Plateau, NT, and possible chemosynthesis and sorption effects / S. Shakil, S.E. Tank, J.E. Vonk, S. Zolkos // *Biogeosciences*. – 2022. – V. 19. – № 7. – P. 1871–1890.
7. Controls on dissolved organic matter (DOM) degradation in a headwater stream: the influence of photochemical and hydrological conditions in determining light-limitation or substrate limitation of photodegradation / R.M. Cory, K.H. Harrold, B.T. Neilson, G.W. Kling // *Biogeosciences*. – 2015. – V. 12. – № 22. – P. 6669–6685.
8. Organic matter degradation across ecosystem boundaries: the need for a unified conceptualization / D.N. Kothawala, A.M. Kellerman, N. Catalán, L.J. Tranvik // *Trends Ecol. Evol.* – 2021. – V. 36. – № 2. – P. 113–122.
9. Maisonneuve Ph., Guillemette F., Lapierre J.-F. Biological and photochemical reactivity of dissolved organic matter in a large temperate river // *Limnology and Oceanography*. – 2022. – V. 67. – № 6. – P. 1388–1401.
10. Stream dissolved organic matter in permafrost regions shows surprising compositional similarities but negative priming and nutrient effects / E. Wologo, S. Shakil, S. Zolkos, S. Textor, S. Ewing, J. Klassen, R.G.M. Spencer, D.C. Podgorski, S.E. Tank, M.A. Baker, J.A. O'Donnell, K.P. Wickland, S.S.W. Foks, J.P. Zarnetske, J. Lee-Cullin, F. Liu, Y. Yang, P. Kortelainen, J. Kolehmainen, B.W. Abbott // *Global Biogeochemical Cycle*. – 2021. – V. 35. – e2020GB006719.

Установлено, что от 3 до 30 % РОУ может быть удалено из почвенной воды под воздействием солнечного света с максимальными значениями в начале июня. При этом осенью, несмотря на уменьшение количества солнечной радиации, ФРОУ также может достигать 10–12 %. Отмечается значительное изменение оптических параметров, что согласуется с поведением РОВ во время фотолитиза. Помимо этого, под воздействием инсоляции происходит трансформация органо-минеральных соединений, что приводит к изменению форм металлов. Некоторые микроэлементы показывают схожее с РОВ, Al и Fe поведение, что подтверждает важность органических и органо-Fe-Al-коллоидов, определяющих поведение большинства элементов в кислых водах с высоким содержанием органического вещества.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 21-77-00021.

11. Cory R.M., Kling G.W. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum // *Limnol. Oceanogr. Lett.* – 2018. – V. 3. – № 3. – P. 102–116.
12. Great Vasyugan mire: how the world's largest peatland helps addressing the world's largest problems / S.N. Kirpotin, O.A. Antoshkina, A.E. Berezin, S. Elshehawi, A. Feurdean, E.D. Lapshina, O.S. Pokrovsky, A.M. Peregon, N.M. Semenova, F. Tanneberger et al. // *Ambio*. – 2021. – V. 50. – P. 2038–2049.
13. Carbon emission from Western Siberian inland waters / J. Karlsson, S. Serikova, S.N. Vorobyev, G. Rocher-Ros, B. Denfeld, O.S. Pokrovsky // *Nat. Commun.* – 2021. – V. 12. – 825.
14. Inisheva L.I., Kobak K.I., Turchinovich I.E. Evolution of the paludification process, and carbon accumulation rate in bog ecosystems of Russia // *Geography Natural Resources*. – 2009. – V. 34. – P. 246–253.
15. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.Л. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Аветов, Н.А. Березина, Л.И. Инишева, Т.В. Курнишкова, З.А. Слукса, Т.Ю. Толпышева, Н.К. Шведчикова. – Тула: Гриф и Ко, 2001. – 584 с.
16. Peatlands of the Western Siberian lowlands: current knowledge on zonation, carbon content and Late Quaternary history / K.V. Kremenetski, A.A. Velichko, O.K. Borisova, G.M. MacDonald, L.C. Smith, K.E. Frey, L.A. Orlova // *Quaternary Science Reviews*. – 2003. – V. 22. – № 5–7. – P. 703–723.
17. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органо-минеральными соединениями // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 314. – № 1. – С. 72–77.
18. Иванова Е.С., Харанжевская Ю.А., Воистинова Е.С. Многолетняя динамика содержания гуминовых веществ в водах низинного болота в южно-таежной подзоне Западной Сибири // *Вестник ТГУ. Биология*. – 2012. – Т. 18. – № 2. – С. 7–16.
19. Kharanzhevskaya Y.A., Voistinova E.S., Sinyutkina A.A. Spatial and temporal variations in mire surface water chemistry as a function of geology, atmospheric circulation and zonal features in the south-eastern part of Western Siberia // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 733. – 139343.
20. Dissolved organic carbon and major and trace elements in peat porewater of sporadic, discontinuous, and continuous permafrost zones of western Siberia / T.V. Raudina, S.V. Loiko, A.G. Lim, I.V. Krickov, L.S. Shirokova, G.I. Istigechev, D.M. Kuzmina, S.P. Kulizhskiy, S.N. Vorobyev, O.S. Pokrovsky // *Biogeosciences*. – 2017. – V. 14. – P. 3561–3584.
21. Organic and organo-mineral colloids in discontinuous permafrost zone / O.S. Pokrovsky, R.M. Manasypov, S.V. Loiko, L.S. Shirokova // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2016. – V. 188. – P. 1–20.
22. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П. Гумусовые вещества болотных экосистем таежной зоны Западной Сибири // *Почвы и окружающая среда*. – 2021. – Т. 4. – № 4. – e159.

23. Dissolved organic matter biodegradation along a hydrological continuum in a discontinuous permafrost area: case study of northern Siberia and Sweden / D. Payandi-Rolland, L.S. Shirokova, M. Tesfa, A.G. Lim, D. Kuzmina, P. Benezeth, J. Karlsson, R. Giesler, O.S. Pokrovsky // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 749. – P. 141463.
24. Seasonal and spatial variations of dissolved organic matter biodegradation along the aquatic continuum in the Southern Taiga Bog Complex, Western Siberia / T.V. Raudina, S.V. Smirnov, I.V. Lushchaeva, G.I. Istigechev, S.P. Kulizhskiy, E.A. Golovatskaya, L.S. Shirokova, O.S. Pokrovsky // *Water.* – 2022. – V. 14. – P. 3969.
25. Photochemical release of humic and fulvic acid-bound metals from simulated soil and stream water / P. Porcal, A. Amirbahman, J. Kopacek, F. Novak, S.A. Norton // *J. Environ. Monit.* – 2009. – V. 11. – P. 1064–1071.
26. Porcal P., Dillon P.J., Molot L.A. Photochemical production and decomposition of particulate organic carbon in a freshwater stream // *Aquat. Sci.* – 2013. – V. 75. – P. 469–482.
27. Photo-oxidation of dissolved organic matter in river water and its effect on trace element speciation / A.M. Shiller, S. Duan, P. van Erp, T.S. Bianchi // *Limnol. Oceanogr.* – 2006. – V. 51. – № 4. – P. 1716–1728.
28. Iron redox transformations in continuously photolyzed acidic solutions containing natural organic matter: kinetic and mechanistic insights / S. Garg, C. Jiang, C.J. Miller, A.L. Rose, T.D. Waite // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – № 16. – P. 9190–9197.
29. Doane T.A. A survey of photogeochemistry // *Geochem. Trans.* – 2017. – V. 18. – P. 1.
30. Photochemical flocculation of terrestrial dissolved organic matter and iron / J.R. Helms, J. Mao, K. Schmidt-Rohr, H. Abdulla, K. Mopper // *Geochim. Cosmochim.* – 2013. – V. 121. – P. 398–413.
31. Coagulation of organo-mineral colloids and formation of low molecular weight organic and metal complexes in boreal humic river water under UV-irradiation / O.Yu. Drozdova, A.R. Aleshina, V.V. Tikhonov, S.A. Lapitskiy, O.S. Pokrovsky // *Chemosphere.* – 2020. – V. 250. – P. 126216.
32. Kopacek J., Klementova S., Norton S.A. Photochemical production of ionic and particulate aluminum and iron in lakes // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 117. – № 39. – P. 3656–3662.
33. Zepp R.G., Callaghan T.V., Erickson D.J. Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles // *J. Photochem. Photobiol.* – 1998. – V. 46. – № 1–3. – P. 69–82.
34. Wetzel R.G., Hatcher P.G., Bianchi T.S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism // *Limnol. Oceanogr.* – 1995. – V. 40. – № 8. – P. 1369–1380.
35. Tranvik L.J., Bertilsson S. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth // *Ecol. Lett.* – 2001. – V. 4. – № 5. – P. 458–463.
36. Vähätalo A.V., Wetzel R.G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures // *Mar. Chem.* – 2004. – V. 89. – № 1–4. – P. 313–326.
37. Photochemical transformation of allochthonous organic matter provides bioavailable nutrients in a humic lake / A.V. Vähätalo, K. Salonen, U. Münster, M. Järvinen, R.G. Wetzel // *Acta Hydrobiol.* – 2003. – V. 156. – № 3. – P. 287–314.
38. Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters lake / R.M. Cory, C.P. Ward, B.C. Crump, G.W. Kling // *Science.* – 2014. – V. 345. – № 6199. – P. 925–928.
39. Прогноз погоды по данным метеостанции Бақчар. URL: <https://rp5.ru/> (дата обращения: 12.12.2022).
40. Moran M.A., Sheldon W.M., Zepp R.G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter // *Limnol. Oceanogr.* – 2000. – V. 45. – № 6. – P. 1254–1264.
41. Vähätalo A.V., Wetzel R.G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures // *Mar. Chem.* – 2004. – V. 89. – № 1–4. – P. 313–326.
42. Photodegradation of fluorescent dissolved organic matter in river waters / K.M.G. Mostofa, T. Yoshioka, E. Konohira, E. Tanoue // *Geochem. J.* – 2007. – V. 41. – № 5. – P. 323–331.
43. Photochemical, microbial and metal complexation behavior of fluorescent dissolved organic matter in the aquatic environments / K.M.G. Mostofa, F. Wu, C.-Q. Liu, D. Vione, T. Yoshioka, H. Sakugawa, E. Tanoue // *Geochem. J.* – 2011. – V. 45. – № 3. – P. 235–254.
44. Seo E.Y., Ahn T.S., Zo Y.G. Agreement, precision, and accuracy of epifluorescence microscopy methods for enumeration of total bacterial numbers // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2010. – V. 76. – P. 1981–1991.
45. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter / J.R. Helms, A. Stubbins, J.D. Ritchie, E.C. Minor, D.J. Kieber, K. Mopper // *Limnol. Oceanogr.* – 2008. – V. 53. – P. 955–969.
46. Chin Y.-P., Aiken G., O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – V. 28. – № 11. – P. 1853–1858.
47. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon / J.L. Weishaar, G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37. – № 20. – P. 4702–4708.
48. 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. – № 3. – P. 387–402.
49. UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation / M. Peacock, C.D. Evans, N. Fenner, C. Freeman, R. Gough, T.G. Jones, I. Lebrun // *Environ. Sci.: Processes Impacts.* – 2014. – V. 16. – № 6. – P. 1445–1461.
50. Reche I., Pace M.L., Cole J.J. Modeled effects of dissolved organic carbon and solar spectra on photobleaching in lake ecosystems // *Ecosystems.* – 2000. – V. 3. – P. 419–432.
51. Photochemical degradation of dissolved organic matter and dissolved lignin phenols from the Congo River / R.G.M. Spencer, A. Stubbins, P.J. Hernes, A. Baker, K. Mopper, A.K. Aufdenkampe, R.Y. Dyda, V.L. Mwamba, A.M. Mangangu, J.N. Wabakghanzi, J. Six // *J. Geophys. Res.* – 2009. – V. 114. – G03010.
52. Gareis J.A.L., Lesack L.F.W. Photodegraded dissolved organic matter from peak freshet river discharge as a substrate for bacterial production in a lake-rich great Arctic delta // *Arctic Science.* – 2018. – V. 4. – P. 557–583.
53. Abundance, size distributions and trace element binding of organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by field-flow fractionation and ICP-MS / B. Stolpe, L. Guo, A.M. Shiller, G.R. Aiken // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2013. – V. 105. – P. 221–239.
54. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of boreal zone: assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration / E. Vasyukova, O.S. Pokrovsky, J. Viers, P. Oliva, B. Dupré, F. Martin, F. Candaudap // *Geochim. Cosmochim.* – 2010. – V. 74. – № 2. – P. 449–468.
55. Biodegradability of dissolved organic carbon in permafrost soils and aquatic systems: a meta-analysis / J.E. Vonk, S.E. Tank, P.J. Mann, R.G.M. Spencer, C.C. Treat, R.G. Striegl, B.W. Abbott, K.P. Wickland // *Biogeosciences.* – 2015. – V. 12. – № 23. – P. 6915–6930.
56. Humic surface waters of frozen peat bogs (permafrost zone) are highly resistant to bio- and photodegradation / L.S. Shirokova, A.V. Chupakov, S.A. Zabelina, N.V. Neverova, D. Payandi-Rolland, C. Causserand, J. Karlsson, O.S. Pokrovsky // *Biogeosciences.* – 2019. – V. 16. – № 12. – P. 2511–2526.
57. Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration / C.P. Ward, S.G. Nalven, B.C. Crump, G.W. Kling, R.M. Cory // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8. – P. 772.
58. Moody C.S., Worrall F. Toward understanding organic matter fluxes and reactivity in surface waters: Filtering impact on DOC and POC degradation // *Hydrological Processes.* – 2021. – V. 35. – № 3. – e14067.

Поступила: 13.03.2023 г.

Прошла рецензирование: 12.05.2023 г.

Информация об авторах

Раудина Т.В., кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры почвоведения и экологии почв Биологического института Томского государственного университета.

Смирнов С.В., кандидат физико-математических наук, доцент кафедры метеорологии и климатологии геолого-географического факультета Томского государственного университета; старший научный сотрудник Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН.

Истигечев Г.И., младший научный сотрудник лаборатории «БиоГеоКлим» Биологического института Томского государственного университета.

Покровский О.С., кандидат геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Био-ГеоКлим» Биологического института Томского государственного университета; директор по исследованиям Института экологии и окружающей среды Национального центра научных исследований.

UDC 556.114:544.526: 543.421/424

PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATION OF DISSOLVED ORGANIC MATTER AND BEHAVIOR OF METALS IN THE WATERS OF THE SOUTHERN TAIGA BOG COMPLEX, WESTERN SIBERIA

Tatiana V. Raudina¹,
tanya_raud@mail.ru

Sergei V. Smirnov¹,
smirnov@imces.ru

Georgiy I. Istigechev¹,
istigechev.g@yandex.ru

Oleg S. Pokrovsky^{1,3},
oleg.pokrovsky@get.omp.eu

¹ Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of monitoring climatic and ecological systems SB RAS,
10/3, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Geoscience and Environment Toulouse, UMR 5563 CNRS,
14, avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France.

The relevance. Dissolved organic matter is one of the largest biologically available sources of carbon in terrestrial and aquatic ecosystems, and its dynamics is critical to local and global carbon cycles. Destruction of organic matter during migration determines the biological cycle of elements and their stability. Important processes that lead to the transformation or removal of the dissolved organic matter are biodegradation and photodegradation. To date, enough research has been carried out to study the composition of humic substances, forms of metals, and the processes of migration of organo-mineral compounds in natural waters of the taiga zone, Western Siberia. Work is underway to study the dissolved organic carbon bioavailability, but the mechanisms of its photochemical transformations in different seasons of the year have not been studied. At the same time, photochemical mineralization of dissolved organic compounds largely regulates the biogeochemical cycles of elements by changing their bioavailability, the intensity of carbon dioxide emission from surface waters into the atmosphere, and the removal of dissolved trace elements through precipitation and coagulation.

The main aim is to assess changes in the chemical composition and the rate of the dissolved organic matter and dissolved metals removal in the waters of the southern taiga bog complex (Western Siberia) under the sunlight exposure on a spatio-temporal scale.

Objects: soil waters within different bog landscapes (open sedge-sphagnum fen, tall ryam (pine-shrub-sphagnum phytocenosis with high pine trees), and waterlogged mixed forest) of the Bakchar bog complex located in the southeastern part of the Ob-Irtysh interfluvies, the Vasyugan plain. The waters were taken at a depth by digging a pit (40×40 cm area, 40 cm depth), which allowed the surrounding gravitational water to fill it up to the depth of 10–20 cm. The sampling took place during two field periods in 2020 (June and October).

Methods. pH, water temperature, specific conductivity (Cond) and dissolved oxygen were measured using a multiparameter instrument (WTW MULTI 3430 SET). The dissolved organic carbon was measured by a high-temperature thermic oxidation method using a Shimadzu TOC-LCPN analyzer, with an uncertainty of 2 %. The absorbance was measured at wavelengths up to 800 nm, 1 nm step using quartz 10 mm cuvette on a Cary-50 spectrophotometer. Major cations (Ca, Mg, Na, K), Si, and trace metals were determined with an ICP-MS Agilent CE 7500 with In and Re as internal standards and three various external ones. In the photodegradation experimental design, we followed the methodology which is sunlight exposure of sterile filtered (0.2 μm) samples in quartz reactors in the outdoor pool.

Results. The authors revealed the influence of photodegradation on the qualitative and quantitative composition of dissolved organic substances and the behavior of metals in water samples of bog landscapes of the taiga zone of Western Siberia on spatiotemporal scales. It was established that from 3 to 30 % of the dissolved organic carbon can be removed from soil water under the influence of sunlight with maximum values in early June. At the same time, in autumn, despite the decrease in the amount of solar radiation, the photodegradable dissolved organic carbon can also reach 10–12 %. In general, the order of the dissolved organic carbon loss in the waters of various bog landscapes was fen>ryam>forest. The dissolved organic carbon removal can be associated both with the transition of a part into an inorganic form, and with the destruction of high-molecular organic substances. A significant change ($p<0,05$) in the optical parameters is noted, which is consistent with the behavior of the dissolved organic matter during photolysis. In addition, under the influence of insolation, the transformation of organo-mineral compounds occurs, which leads to a change in the forms of metals. The greatest losses relative to control were observed for rare earth elements (Y, La, Ce, Pr, Nd), as well as Ti, V, which in some cases reach 70 % (more significant in fen waters). These trace elements show behavior similar to dissolved organic carbon, Al and Fe, which confirms the importance of organic and organo-Fe-Al-colloids determining the behavior of most elements in acidic waters with a high content of organic matter.

Key words:

Dissolved organic carbon, metals, photodegradation, experimental study, Bakchar bog complex, soil water, peat, Western Siberia.

The research was financially supported by the RSF (project no. 21-77-00021).

REFERENCES

- Pokrovsky O.S., Viers J., Dupré B., Chabaux F., Gaillardet J., Audry S., Prokushkin A.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Lapitskiy S.A., Shevchenko V.P. Biogeochemistry of carbon, major and trace elements in watersheds of northern Eurasia drained to the arctic ocean: The change of fluxes, sources and mechanisms under the climate warming prospective. *Comptes Rendus Geoscience*, 2012, vol. 344, no. 11–12, pp. 663–677.
- 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, no. 1–4, pp. 141–179.
- Aiken G.R., Hsu-Kim H., Ryan J.N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 48, no. 8, pp. 3196–3201.
- Ilina 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, vol. 22, no. 1, pp. 65–95.
- Raudina T.V., Loiko S.V., Kuzmina D.M., Shirokova L.S., Kulizhskiy S.P., Golovatskaya E.A., Pokrovsky O.S. Colloidal organic carbon and trace elements in peat porewaters across a permafrost gradient in Western Siberia. *Geoderma*, 2021, vol. 390, 114971.
- Shakil S., Tank S.E., Vonk J.E., Zolkos, S. Low biodegradability of particulate organic carbon mobilized from thaw slumps on the Peel Plateau, NT, and possible chemosynthesis and sorption effects. *Biogeosciences*, 2022, vol. 19, no. 7, pp. 1871–1890.
- Cory R.M., Harrold K.H., Neilson B.T., Kling G.W. Controls on dissolved organic matter (DOM) degradation in a headwater stream: the influence of photochemical and hydrological conditions in determining light-limitation or substrate limitation of photo-degradation. *Biogeosciences*, 2015, vol. 12, no. 22, pp. 6669–6685.
- Kothawala D.N., Kellerman A.M., Catalán N., Tranvik L.J. Organic matter degradation across ecosystem boundaries: the need for a unified conceptualization. *Trends Ecol. Evol.*, 2021, vol. 36, no. 2, pp. 113–122.
- Maisonneuve Ph., Guillemette F., Lapierre J.-F. Biological and photochemical reactivity of dissolved organic matter in a large temperate river. *Limnology and Oceanography*, 2022, vol. 67, no. 6, pp. 1388–1401.
- Wologo E., Shakil S., Zolkos S., Textor S., Ewing S., Klassen J., Spencer R.G.M., Podgorski D.C., Tank S.E., Baker M.A., O'Donnell J.A., Wickland K.P., Foks S.S.W., Zarnetske J.P., Lee-Cullin J., Liu F., Yang Y., Kortelainen P., Kolehmainen J., Abbott B.W. Stream dissolved organic matter in permafrost regions shows surprising compositional similarities but negative priming and nutrient effects. *Global Biogeochemical Cycle*, 2021, vol. 35, e2020GB006719.
- Cory R.M., Kling G.W. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum. *Limnol. Oceanogr. Lett.*, 2018, vol. 3, no. 3, pp. 102–116.
- Kirpotin S.N., Antoshkina O.A., Berezin A.E., Elshehawi S., Feurdean A., Lapshina E.D., Pokrovsky O.S., Peregon A.M., Semenova N.M., Tanneberger F. Great Vasyugan Mire: how the world's largest peatland helps addressing the world's largest problems. *Ambio*, 2021, vol. 50, pp. 2038–2049.
- Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S.N., Rocher-Ros G., Denfeld B., Pokrovsky O.S. Carbon emission from Western Siberian inland waters. *Nat. Commun.*, 2021, vol. 12, 825.
- Inisheva L.I., Kobak K.I., Turchinovich I.E. Evolution of the paludification process, and carbon accumulation rate in bog ecosystems of Russia. *Geography Natural Resources*, 2009, vol. 34, pp. 246–253.
- Liss O.L., Abramova L.I., Avetov N.A., Berezina N.A., Inisheva L.I., Kurnishkova T.V., Sluka Z.A., Tolpysheva T.Yu., Shvedchikova N.K. *Bolotnye sistemy Zapadnoy Sibiri i ikh prirodookhrannoe znachenie* [Mire Systems of Western Siberia and Their Role in Nature]. Tula, Grif and K⁰, 2001, 584 p.
- Kremenetski K.V., Velichko A.A., Borisova O.K., MacDonald G.M., Smith L.C., Frey K.E., Orlova L.A. Peatlands of the Western Siberian lowlands: current knowledge on zonation, carbon content and Late Quaternary history. *Quaternary Science Reviews*, 2003, vol. 22, no. 5–7, pp. 703–723.
- Savichev O.G. Chemical composition of bog waters in Tomsk Oblast (West Siberia) and their interaction with mineral and organomineral compounds. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2009, vol. 314, no. 1, pp. 72–77. In Rus.
- Ivanova E.S., Kharanzhevskaya Yu.A., Voistina E.S. Long-term dynamics of the content of humic substances in the waters of an oligotrophic bog in the southern taiga subzone of Western Siberia. *Bulletin of the TSU. Biology*, 2009, vol. 314, no. 1, pp. 72–77. In Rus.
- Kharanzhevskaya Y.A., Voistina E.S., Sinyutkina A.A. Spatial and temporal variations in mire surface water chemistry as a function of geology, atmospheric circulation and zonal features in the south-eastern part of Western Siberia. *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 733, 139343.
- Raudina T.V., Loiko S.V., Lim A.G., Krickov I.V., Shirokova L.S., Istigechev G.I., Kuzmina D.M., Kulizhskiy S.P., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S. Dissolved organic carbon and major and trace elements in peat porewater of sporadic, discontinuous, and continuous permafrost zones of western Siberia. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, pp. 3561–3584.
- Krickov I.V., Pokrovsky O.S., Manasyrov R.M., Lim A.G., Shirokova L.S., Viers J., Colloidal transport of carbon and metals by western Siberian rivers during different seasons across a permafrost gradient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, vol. 265, pp. 221–241.
- Efremova T.T., Efremova S. Humus substances in the swamp ecosystems of taiga zone of Western Siberia. *The Journal of Soils and Environment*, 2021, vol. 4, no. 4, e159. In Rus.
- Payandi-Rolland D., Shirokova L.S., Tesfa M., Lim A.G., Kuzmina D., Benezeth P., Karlsson J., Giesler R., Pokrovsky O.S. Dissolved organic matter biodegradation along a hydrological continuum in a discontinuous permafrost area: Case study of northern Siberia and Sweden. *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 749, 141463.
- Raudina T.V., Smirnov S.V., Lushchaeva I.V., Istigechev G.I., Kulizhskiy S.P., Golovatskaya E.A., Shirokova L.S., Pokrovsky O.S. Seasonal and spatial variations of dissolved organic matter biodegradation along the aquatic continuum in the Southern Taiga bog complex, Western Siberia. *Water*, 2022, vol. 14, 3969.
- Porcal P., Amirbahman A., Kopacek J., Novak F., Norton S.A. Photochemical release of humic and fulvic acid-bound metals from simulated soil and stream water. *J. Environ. Monit.*, 2009, vol. 11, pp. 1064–1071.
- Porcal P., Dillon P.J., Molot L.A. Photochemical production and decomposition of particulate organic carbon in a freshwater stream. *Aquat. Sci.*, 2013, vol. 75, pp. 469–482.
- Shiller A.M., Duan S., Van Erp P., Bianchi T.S. Photo-oxidation of dissolved organic matter in river water and its effect on trace element speciation. *Limnol. Oceanogr.*, 2006, vol. 51, no. 4, pp. 1716–1728.
- Garg S., Jiang C., Miller C.J., Rose A.L., Waite T.D. Iron redox transformations in continuously photolyzed acidic solutions containing natural organic matter: kinetic and mechanistic insights. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol. 47, no. 16, pp. 9190–9197.
- Doane T.A. A survey of photogeochemistry. *Geochem. Trans.*, 2017, vol. 18, 1.
- Helms J.R., Mao J., Schmidt-Rohr K., Abdulla H., Mopper K. Photochemical flocculation of terrestrial dissolved organic matter and iron. *Geochim. Cosmochim.*, 2013, vol. 121, pp. 398–413.
- Drozдова O.Yu., Aleshina A.R., Tikhonov V.V., Lapitskiy S.A., Pokrovsky O.S. 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.
- Kopacek J., Klementova S., Norton S.A. Photochemical production of ionic and particulate aluminum and iron in lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 117, no. 39, pp. 3656–3662.
- Zepp R.G., Callaghan T.V., Erickon D.J. Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles. *J. Photochem. Photobiol.*, 1998, vol. 46, no. 1–3, pp. 69–82.
- Wetzel R.G., Hatcher P.G., Bianchi T.S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanogr.*, 1995, vol. 40, no. 8, pp. 1369–1380.

35. Tranvik L.J., Bertilsson S. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth. *Ecol. Lett.*, 2001, vol. 4, no. 5, pp. 458–463.
36. Vähätalo A.V., Wetzel R.G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures. *Mar. Chem.*, 2004, vol. 89, no. 1–4, pp. 313–326.
37. Vähätalo A.V., Salonen K., Münster U., Järvinen M., Wetzel R.G. Photochemical transformation of allochthonous organic matter provides bioavailable nutrients in a humic lake. *Acta Hydrobiol.*, 2003, vol. 156, no. 3, pp. 287–314.
38. Cory R.M., Ward C.P., Crump B.C., Kling G.W. Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters lake. *Science*, 2014, vol. 345, no. 6199, pp. 925–928.
39. *Prognoz pogody po dannym meteostantsii Bakchar* [Weather forecast according to the meteorological station Bakchar]. Available at: <https://rp5.ru/> (accessed 12 December 2022).
40. Moran M.A., Sheldon W.M., Zepp R.G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 2000, vol. 45, no. 6, pp. 1254–1264.
41. Vähätalo A.V., Wetzel R.G. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures. *Mar. Chem.*, 2004, vol. 89, no. 1–4, pp. 313–326.
42. Mostofa K.M.G., Yoshioka T., Konohira E., Tanoue E. Photodegradation of fluorescent dissolved organic matter in river waters. *Geochem. J.*, 2007, vol. 41, no. 5, pp. 323–331.
43. Mostofa K.M.G., Wu F., Liu C.-Q., Vione D., Yoshioka T., Sakugawa H., Tanoue E. Photochemical, microbial and metal complexation behavior of fluorescent dissolved organic matter in the aquatic environments. *Geochem. J.*, 2011, vol. 45, no. 3, pp. 235–254.
44. Seo E.Y., Ahn T.S., Zo Y.G. Agreement, precision, and accuracy of epifluorescence microscopy methods for enumeration of total bacterial numbers. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2010, vol. 76, pp. 1981–1991.
45. Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Minor E.C., Kieber D.J., Mopper K. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 2008, vol. 53, pp. 955–969.
46. Chin Y.-P., Aiken G., O’Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, vol. 28, no. 11, pp. 1853–1858.
47. Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Mopper K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, no. 20, pp. 4702–4708.
48. 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, vol. 63, no. 3, pp. 387–402.
49. Peacock M., Evans C.D., Fenner N., Freeman C., Gough R., Jones T.G., Lebron I. UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 1445–1461.
50. Reche I., Pace M.L., Cole J.J. Modeled effects of dissolved organic carbon and solar spectra on photobleaching in lake ecosystems. *Ecosystems*, 2000, vol. 3, pp. 419–432.
51. Spencer R.G.M., Stubbins A., Hernes P.J., Baker A., Mopper K., Aufdenkampe A.K., Dyda R.Y., Mwamba V.L., Mangangu A.M., Wabakanghanzi J.N., Six J. Photochemical degradation of dissolved organic matter and dissolved lignin phenols from the Congo River. *J. Geophys. Res.*, 2009, vol. 114, G03010.
52. Gareis J.A.L., Lesack L.F.W. Photodegraded dissolved organic matter from peak freshet river discharge as a substrate for bacterial production in a lake-rich great Arctic delta. *Arctic Science*, 2018, vol. 4, pp. 557–583.
53. Stolpe B., Guo L., Shiller A.M., Aiken G.R. Abundance, size distributions and trace element binding of organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by field-flow fractionation and ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, vol. 105, pp. 221–239.
54. Vasyukova E., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap F. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of boreal zone: assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochim. Cosmochim.*, 2010, vol. 74, no. 2, pp. 449–468.
55. Vonk J.E., Tank S.E., Mann P.J., Spencer R.G.M., Treat C.C., Striegl R.G., Abbott B.W., Wickland K.P. Biodegradability of dissolved organic carbon in permafrost soils and aquatic systems: a meta-analysis. *Biogeosciences*, 2015, vol. 12, no. 23, pp. 6915–6930.
56. Shirokova L.S., Chupakov A.V., Zabelina S.A., Neverova N.V., Payandi-Rolland D., Causserand C., Karlsson J., Pokrovsky O.S. Humic surface waters of frozen peat bogs (permafrost zone) are highly resistant to bio- and photodegradation. *Biogeosciences*, 2019, vol. 16, no. 12, pp. 2511–2526.
57. Ward C.P., Nalven S.G., Crump B.C., Kling G.W., Cory R.M. Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration. *Nat. Commun.*, 2017, vol. 8, 772.
58. Moody C.S., Worrall F. Toward understanding organic matter fluxes and reactivity in surface waters: Filtering impact on DOC and POC degradation. *Hydrological Processes*, 2021, vol. 35, no. 3, e14067.

Received: 13 March 2023.

Reviewed: 12 May 2023.

Information about the authors

Tatiana V. Raudina, Cand. Sc., associate professor, senior researcher, Tomsk State University.

Sergei V. Smirnov, Cand. Sc., associate professor, Tomsk State University; senior researcher, IMCES SB RAS.

Georgiy I. Istigechev, junior researcher, Tomsk State University.

Oleg S. Pokrovsky, Cand. Sc., chief researcher, Tomsk State University; research director, Geoscience and Environment Toulouse, UMR 5563 CNRS.