

УДК 550.424.6

Ю.В. Алехин¹, С.М. Ильина², С.А. Лапицкий³, М.В. Ситникова⁴**РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОВМЕСТНОЙ МИГРАЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РЕЧНОМ СТОКЕ БОРЕАЛЬНОЙ ЗОНЫ⁵**

Изучались изменение форм нахождения и миграции истинно растворенных соединений и коллоидных образований с помощью комплексного исследования трансформации молекулярно-массового распределения и различий миграции микроэлементов с органическим веществом и коллоидами гидроксидов Fe в системе болото—река—озеро. Основная задача — получение достоверной информации о процессах перераспределения депонированных и комплексных форм микроэлементов при фазовой трансформации органических гуминовых соединений последовательно от высокомолекулярных органических веществ болотных почв к коллоидным и истинно растворенным формам, а также к тонким взвесям (суспензиям) реки как зоны транзита и озера как области депонирования.

Ключевые слова: фильтрация, ультрафильтрация, миграция, микроэлементы, органическое вещество.

The work is aimed at studying the evolution of migration forms of true dissolved compounds and colloidal entities using an integrated approach of molecular mass distribution and differences in the association of trace elements with organic matter and Fe-oxides colloids in the system soil water—bog—river—lake. The main task is obtaining reliable information on the processes of redistribution deposited forms and trace elements complexes during the phase transformation of organic humic compounds in series of high molecular weight organic substances of bogs soils to colloidal and truly dissolved form, as well as to the river and lake fine sediment (suspension) as a transit zone and deposit region.

Key words: filtration, ultrafiltration, migration, trace elements, organic matter.

Введение. Общеприняты и детально обоснованы [Линник, Зубко, 2007; Gaillardet et al., 2007; Pokrovsky, Schott, 2002; Pokrovsky et al., 2006] представления о практически полной закомплексованности растворенной части тяжелых металлов (ТМ) с органическим веществом (ОВ) гуминовой природы и выведении их в донные осадки при совместной коагуляции ОВ и гидроксидов железа, особенно в северных реках с болотным питанием, наиболее богатых гуминовыми кислотами. При этом на пути питающие болота—ручьи и реки—депонирующий водный бассейн наблюдается закономерное изменение доминирующих форм переноса. Доля наиболее крупных молекул ОВ в молекулярно-массовом распределении всегда переменна, не превышает 20% (по массе) и радикально зависит от гидрологического режима сезона, условий почвенного питания и плоскостного смыва.

Эти фракции (100–0,2 мкм) эффективно накапливаются уже в болотных почвах и легко седиментируют при малой скорости течения. В их составе, особенно в водотоках, может быть заметна и доля коллоидных частиц другой природы — (гидр)оксидов

железа и силикатных (глин), которые главным образом сосредоточены в наиболее крупных фракциях (>1 мкм) вместе с агрегатами молекул гуминовых кислот. Распределение вещества по фракциям всегда специфично, его можно детально изучить методами каскадной фильтрации, возмущения стационарного состояния при гиперфильтрации и спектрофотометрически при определении доли гуминовых кислот в общем балансе органического вещества. Изучение распределения микроэлементов методом аналитической масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) основано на поиске корреляции с содержанием органического вещества вод и коллоидов (гидр)оксидов железа в серии последовательных фильтратов.

Методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны водосборный бассейн руч. Восточный, р. Палойоки (Северная Карелия, Кумская система водохранилищ), а также для сравнения р. Сеньга и оз. Игнатково (Владимирская обл., водосборный бассейн Клязьмы). Точки пробоотбора: питающие болота, среднее течение и устья ручьев и рек, проточные

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, зав. лаб., канд. геол.-минер. н., e-mail: alekhin@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирантка, e-mail: ilina@lmtg.obs-mip.fr

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды, канд. геол.-минер. н., e-mail: lapitsky@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, магистрант, e-mail: maria_mksh@mail.ru

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-05-92212, 08-05-00312).

и депонирующие озера, а также почвенные растворы. Отбирали пробы большого объема (50–100 л) с использованием непосредственно в полевых условиях методов каскадной фильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации проб последовательно через фильтры 100; 20; 10; 5; 0,8; 0,4; 0,2; 0,1; 0,0059; 0,0027 и 0,0013 мкм с накоплением и выделением органического вещества, грубой взвеси и тонких коллоидов на различных фильтрах, как двухслойных мембранных, так и ядерных (трековых).

Для анализа выделенных фракций фильтратов и осадков на широкий круг макро- и микроэлементов использовали метод ИСП-МС (Element-2, геологический факультет МГУ; Plasma Quad-2, ИПТМ РАН; Agilent 7500; ЛМТГ, Тулуза). Сопоставление результатов анализа 11 проб в трех лабораторий проведено для следующих элементов: Li, Na, Mg, Si, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Re, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, K, As. Результаты показали, что с вероятностью 99% отсутствуют различия данных в анализах этих лабораторий для Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, La, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Zn, K, Al, V, Mn, Co, Cu.

Измеряли количество растворенного нелетучего органического углерода как методом каталитического сжигания с детектированием на анализаторе «Shimadzu» (ЛМТГ, Тулуза), так и спектрофотометрически («Эксперт-003», геологический факультет МГУ, а также «Specord-50», Аналитический центр Института экологического почвоведения МГУ). Метод спектрофотометрии важен в данном исследовании, так как решает сразу несколько задач. Цветность проб и оптическая плотность (D) в видимом диапазоне длин волн пропорциональны концентрации гуминовых и фульвокислот и нечувствительны к общему содержанию $C_{орг}$ в фильтратах и природных

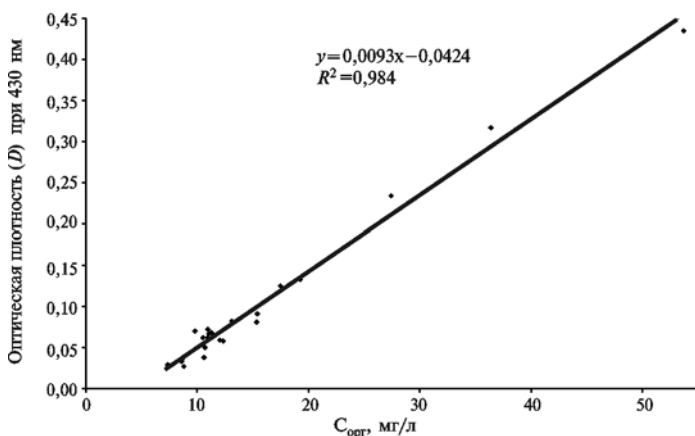


Рис. 1. Калибровочный график зависимости оптической плотности при 430 нм от содержания $C_{орг}$ гуминовой природы

водах. ОВ целлюлозной природы и низкомолекулярные карбоновые кислоты оптически не активны в видимой части спектра; при построении калибровочной зависимости между оптической плотностью и количеством растворенного углерода использованы данные только для фильтратов, не содержащих растворимой целлюлозной органики: для 22 проб, прошедших через лавсановые (0,2 и 0,4 мкм) и тефлоновые (0,1 мкм) фильтры, построен калибровочный график (рис. 1), используя который можно оценить истинное содержание доминирующего природного органического (гуминового) углерода в остальных фильтратах.

Экспериментальная часть. 1. Использование метода каскадной (последовательной) фильтрации в первую очередь направлено на изучение молекулярно-массового распределения растворенного и взвешенного ОВ, а также на получение аналитической информации о корреляции содержания ОВ и других элементов в серии последовательных фильтратов. В этом случае эффективен метод «кривых выведения», когда в серии последовательных фильтратов (таблица) сравниваются тренды изменения концентрации микрокомпонентов, их величины, нормированные на общее и также изменяющееся количество макрокомпонентов комплексообразователей и потенциальных сорбентов. Пресные и ультрапресные речные воды бореальной зоны, где обычно преобладает болотное питание, а также малые реки таежно-лесной гумидной области характеризуются, как правило, тем, что в них среди макрокомпонентов преобладает ОВ гуминовой природы, а также комплексы и золи гидроксидов железа [Vasyukova et al., 2010] и содержится сравнительно небольшое количество взвешенных глинистых частиц. Для разделения таких смесей на размерные фракции так, чтобы последний фильтрат заведомо содержал только растворенные формы, необходимо сочетание фильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации. Общий каскад последовательных фильтров (технологически и химически различной природы) содержит обычно не более 7–10 номиналов, но основными и принципиальными являются процедуры отделения грубодисперсной, т.е. седиментационно неустойчивой, фракции >0,2–0,4 мкм (фильтрация), разделения гуминовых и фульвокислот методами ультрафильтрации и выделения узких молекулярных фракций растворенного ОВ в интервале значений молекулярной массы 1–100 кДа методами гиперфильтрации⁶.

Гиперфильтрация как пример обратноосмотической фильтрации широко используется при обессоливании вод [Дытнерский, 1978], но по основному физико-химическому механизму разделения компонентов раствора [Алехин и др., 1982] достаточно далека от процессов фильтрации и ультрафильтрации. По механизму разделения два последних процес-

⁶ Номенклатура «килодальтонных» фильтров для гиперфильтрации основана на молекулярной плотности сферических белковых молекул; с некоторой долей условности принято, что прохождению молекул массой 100 кДа соответствуют поры диаметром 0,0059 мкм, 10 кДа — 0,0027 и 1 кДа — 0,0013 мкм соответственно.

Результаты определения состава (мкг/л) последовательных фильтратов пробы KAR-2 (питающее болото р. Палойки, 2008 г.) методом ИСП-МС

Элементы	Диаметр пор фильтров					
	100 мкм	0,4 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа
Na	749,6	773,7	809,3	814,5	818,6	865,6
Mg	469	446	456,2	460,5	446	431,9
Al	284,5	204,1	211,1	204,9	164,3	140,3
Si	2224	2180	2238	2256	2253	2302
K	55,09	100	112,1	110,9	119,6	124
Ca	1256	1223	1287	1262	1153	1072
Ti	2,19	0,94	1,05	0,86	0,50	0,30
V	1,54	0,23	0,26	0,20	0,17	0,17
Cr	0,75	0,66	0,62	0,58	0,51	0,50
Mn	48,27	36,41	35,94	37,21	34,8	31,17
Fe	3328	876,2	835	814,1	517,3	289,8
Co	0,58	0,48	0,45	0,46	0,44	0,37
Ni	0,86	0,76	0,83	0,85	0,75	0,62
Cu	1,45	1,33	1,80	1,66	1,30	1,23
Zn	8,98	10,56	11,93	12,41	12,78	10,89
Rb	0,11	0,15	0,17	0,17	0,18	0,18
Sr	8,97	8,11	8,65	8,48	7,42	6,56
Y	0,19	0,13	0,12	0,12	0,10	0,06
Zr	0,13	0,12	0,13	0,11	0,08	0,04
Mo	0,026	0,012	0,018	0,016	0,017	0,002
Cs	0,00075	0,00068	0,00115	0,00031	0,00013	0,00013
Ba	8,09	6,11	6,10	5,95	4,71	3,13
La	0,48	0,26	0,22	0,24	0,16	0,08
Ce	1,15	0,70	0,59	0,63	0,43	0,23
Pr	0,115	0,072	0,064	0,068	0,050	0,027
Nd	0,433	0,305	0,241	0,259	0,188	0,117
Sm	0,0655	0,0425	0,0422	0,0450	0,0366	0,0177
Eu	0,0143	0,0107	0,0106	0,0093	0,0067	0,0041
Gd	0,0639	0,0452	0,0386	0,0393	0,0313	0,0182
Tb	0,0057	0,0051	0,0036	0,0042	0,0036	0,0015
Dy	0,0383	0,0243	0,0196	0,0222	0,0192	0,0093
Ho	0,0074	0,0053	0,0042	0,0046	0,0036	0,0018
Er	0,0203	0,0139	0,0141	0,0145	0,0105	0,0068
Tm	0,0032	0,0021	0,0022	0,0020	0,0018	0,0008
Yb	0,0156	0,0127	0,0116	0,0104	0,0103	0,0077
Lu	0,0031	0,0021	0,0019	0,0015	0,0012	0,0008
Hf	0,0035	0,0046	0,0058	0,0048	0,0037	0,0017
W	0,0021	0,0009	0,0050	0,0038	0,0035	0,0033
Th	0,0306	0,0277	0,0230	0,0242	0,0159	0,0054
U	0,0058	0,0044	0,0052	0,0044	0,0039	0,0018

са — аналоги обычного ситования, когда главными являются стерические ограничения — соотношения размеров частиц и пор. Гиперфильтрация природных вод, особенно растворов с ОВ с широким спектром молекулярных масс, всегда сочетает процессы обратноосмотического и ситового разделения. Мембраны с размерами пор 1–10 кДа весьма близки к обычно декларируемому пределу 10–20 Å, после которого фильтрат полагается содержащим только растворенное вещество без ультраколлоидных частиц.

Условность такого подхода очевидна, так как для молекул гуминовых кислот формально коллоидного размера с массой 100 кДа и более выполняется условие седиментационной устойчивости, и они «истинно растворены», пока изменениями рН специально не провоцируются их агрегация и осаждение. Область 1–100 кДа во всех отношениях наиболее интересна для детального изучения свойств природных ОВ гуминовой природы, так как фульвокислоты с молекулярными массами <10 кДа абсолютно доминируют в мольной доле ОВ любых типов вод. Необходимо отметить, что каскадная фильтрация как современный метод выделения достаточно узких фракций ОВ и определения сопутствующего ему микроэлементного состава обладает важным преимуществом перед способами изучения молекулярно-массового распределения, принятыми в химии почв.

Например, методы хроматографического разделения всегда осложнены адсорбционными потерями микроэлементов, а для оптимизации условий выделения фракций ОВ — необходимостью коррекции исходного состава. Однако применение фильтров для гиперфильтрации в качестве метода разделения фракций методически обосновано недостаточно и не опирается на электрокинетическую теорию обратноосмотического обессоливания, т.е. лишь формально наследует методы ситования. Ионная концентрационная поляризация и увеличение концентрации раствора при обратноосмотическом обессоливании не сопровождаются выведением этих компонентов в осадок и их седиментацией. Для ОВ на фильтре это уже закономерное явление, когда возможна агрегация при концентрировании и смещение адсорбционных равновесий. Поэтому использование мембран для гиперфильтрации в целях достоверного изучения молекулярно-массового распределения требует выполнения ряда условий, уменьшающих концентрационную поляризацию и задержку по механизму обратного осмоса.

2. Использование метода возмущения стационарного состояния при гиперфильтрации. Важно, что достигаемым стационарным состоянием при гиперфильтрации, т.е. явлениями дифференциального перемещения макромолекул ОВ и микрокомпонентов, можно управлять, для этого достаточно при фильтровании экспериментально создавать возмущения условий стационарного разделения. Результаты анализа фильтрационных экспериментов позволяют

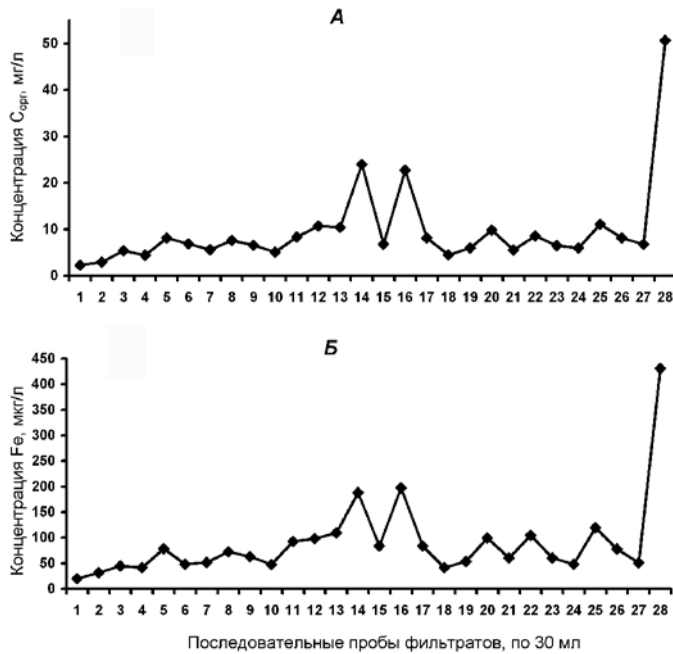


Рис. 2. Вариации содержания $C_{\text{орг}}$ ($R=0,45$) (А) и Fe ($R=0,9$) (Б) при фильтрации пробы KAR-2/08 (R — интегральный коэффициент выведения)

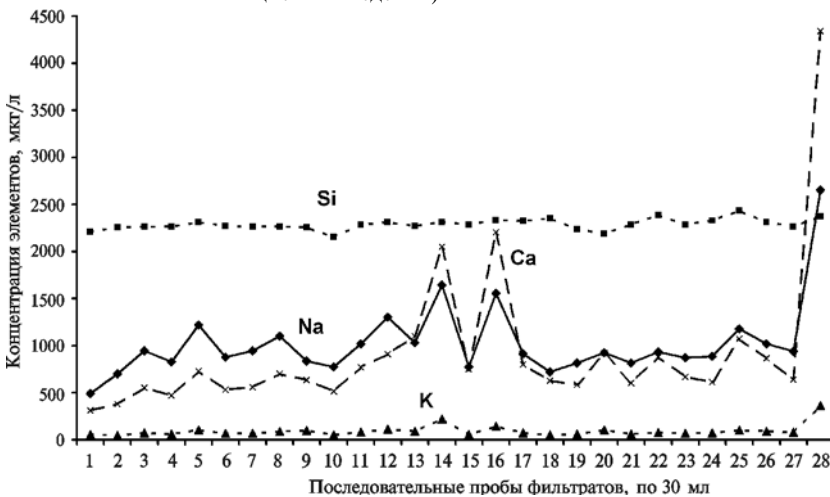


Рис. 3. Вариации содержания Na ($R=0,24$), Si ($R=0,0$), K ($R=0,12$), Ca ($R=0,3$) при фильтрации пробы KAR-2/08 (R — интегральный коэффициент выведения)

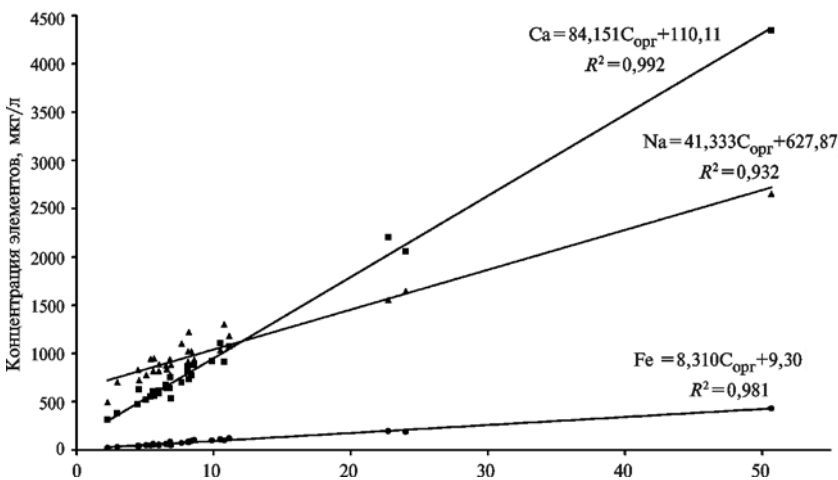


Рис. 4. Парные корреляции составов последовательных проб при гиперфильтрации 4000–12,7 Å для ряда элементов с $C_{\text{орг}}$

установить объективные свойства разделяющих мембран для гиперфильтрации («Millipore», 1–100 кДа). В отношении растворенного органического вещества (РОВ) фульво- и гуминовой природы мембраны проявляют обратноосмотические свойства, заключающиеся в концентрировании раствора до фильтра по механизму задержки растворенных компонентов в фильтранте. На таких мембранах процесс фильтрования не ограничивается молекулярно-массовым разделением, как ситовый эффект при ведущей роли исключительно размерных, стерических ограничений. Для мембран с малыми порами (1–10 кДа) обессоливание фильтрата (т.е. задержка электролитов по обратноосмотическому механизму) наблюдается и для компонентов, не связанных в комплексы с ОВ, например для натрия. Стационарным состоянием, достигаемым при обратноосмотическом фильтровании, можно управлять в отношении состава фильтрата и величины концентрационной поляризации, что позволило нам создать новый способ изучения степени закомплексованности микроэлементов с ОВ природных вод методом возмущения стационарного состояния при фильтрации.

Из работ по обратноосмотическому обессоливанию и фильтрационному эффекту известно [Алехин и др., 1982], что коэффициент задержки

$$R = 1 - (C_2/C_1)$$

зависит от соотношения концентраций «на входе» — C_1 и «на выходе» — C_2 мембраны, которые определяются условиями перемешивания, скоростью фильтрации и величиной потенциала течения. Изменение этих условий приводит к согласованному изменению количества многих элементов в серии последовательных фильтратов в виде закономерных по величине пульсаций концентраций. Эти флуктуации, а не плавное изменение концентрации от пробы к пробе при возмущениях стационарного состояния, коррелируют (рис. 2–4) для большинства растворенных компонентов, и связаны они не только с гидродинамическими особенностями диффузионных и фильтрационных потоков при изменениях условий фильтрации и величинами коэффициентов задержки, но и с седиментационным выведением с ОВ и коллоидами $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на мембране.

3. Спектрофотометрическое исследование исходных проб и фильтратов. Исследование оптических характеристик всех растворов проводили методами спектрофотометрии в видимой части спектра и частично в ультрафиолетовой на стационарном спектрофотометре «Specord-50». Мониторинг процессов коагуляции и со-

хранности растворенного углерода гуминовой природы в исходных пробах и последовательных фильтратах осуществляли в полевых условиях. Эти исследования спектрофотометрических характеристик проводились при измерении оптической плотности в интервале длин волн 400–655 нм на фотометре «Эксперт-003», а при длине волны 430 нм исследовали корреляции оптической плотности с содержанием $C_{орг}$, которое параллельно во всех пробах также определяли методом высокотемпературного окисления. Получены спектры органического вещества исходных проб и фильтратов на момент пробоотбора для 6 проб, отобранных в 2008 г., и для 14 проб, отобранных в 2009 г. Во всех случаях значения оптической плотности исходных проб и фильтратов показывают закономерное изменение во всем диапазоне длин волн для серий последовательных фильтратов (рис. 5) по мере уменьшения доли РОВ. Эти оптические характеристики (оптические плотности) послужили аналитической основой для определения массовой доли органического вещества гуминовой природы в фильтратах и исходных пробах.

Результаты и их обсуждение. Для почвенного раствора (точка OR-9) минерализация составляет 32 мг/л, проба характеризуется кислой реакцией (рН 3,6). В питающих озерах и болотах рН изменяется от 5,9 до 6,5. В пробах из руч. Восточный рН колеблется от 6,5 до 7,0. Ручей впадает в оз. Ципринга (OR-8), которое характеризуется минерализацией 23,3 мг/л и рН 7,4. Таким образом, от области пи-

тания и почвенных растворов до области впадения ручья минерализация понижается от 32 до 23,3 мг/л, а рН повышается от 3,6 до 7,4. Воды р. Сеньга — правого притока Клязьмы, дренирующего фонные территории заболоченной части Мещерской низменности, — ультрапресные с нейтральным значением рН. Минерализация достигает 74 мг/л, что несколько выше, чем в Карелии. В оз. Игнатково рН 5,44, а минерализация ~5 мг/л.

Изменения кислотности и окислительно-восстановительных условий [Pokrovsky, Schott, 2002] определяют темп образования коллоидов (гидр)оксидов железа, адсорбцию на них и крупных молекулах ОВ микроэлементов и степень комплексообразования последних с гуминовым веществом. Для проб KAR-1 (среднее течение р. Палойоки) и OR-9 характерен высокий массовый процент выведения органического вещества на фильтрах с диаметром пор 0,4 и 0,1 мкм (рис. 6), однако после фильтра 1 кДа содержание органического вещества в этих пробах составляет 47 и 8 мас.% соответственно.

На рис. 7 представлены диаграммы массового распределения органического вещества в процентном соотношении от его общего содержания в пробах KAR-1 (среднее течение р. Палойоки, август 2008 г. и июль 2009 г.) и KAR-2/08 (питающее болото). В обоих случаях велика доля низкомолекулярного РОВ, присутствует также заметная весовая доля высокомолекулярного ОВ, что обусловлено большим вкладом плоскостного смыва в баланс масс.

Отметим, что круговые диаграммы массовой доли фракций различной размерности хорошо демонстрируют весовые доли фракций, но отнюдь не молярные доли молекул разного размера. Так как значения молекулярного веса пропорциональны кубу диаметра молекул, то для молекул массой 10 кДа диаметром около 2 нм ($2 \cdot 10^{-3}$ мкм) различие в молекулярных массах составляет 6 порядков: $8 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-9}$ мкм³ соответственно. Из этого сопоставления видно, что массовые доли для

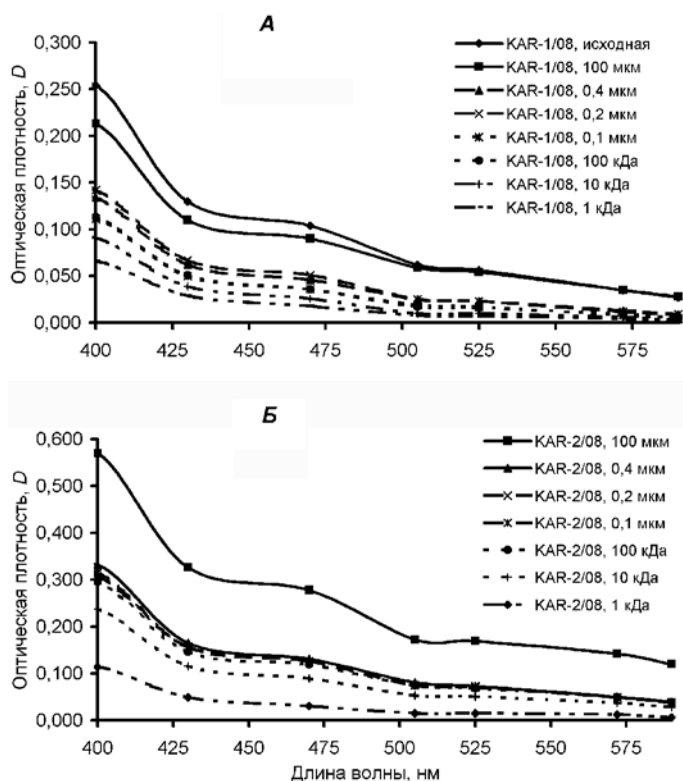


Рис. 5. Распределение спектров поглощения растворенного органического вещества при каскадной фильтрации (А — среднее течение р. Палойоки, Б — питающее болото р. Палойоки)

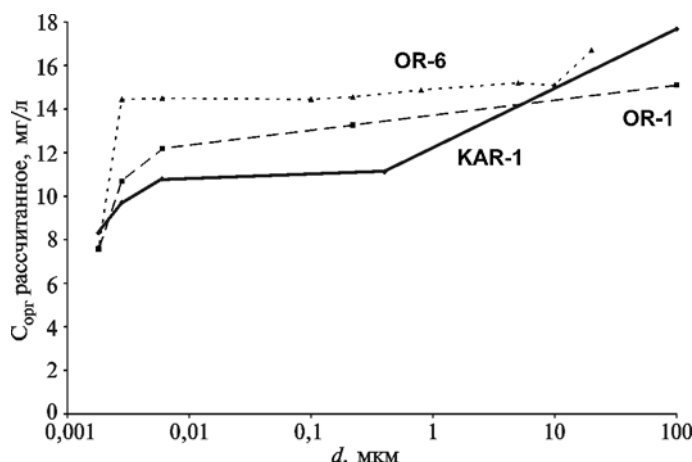


Рис. 6. Распределение $C_{орг}$ по фильтрам проб: KAR-1 — среднее течение р. Палойоки; OR-1 — устье руч. Восточный; OR-6 — верхнее озеро руч. Восточный (2009 г.)

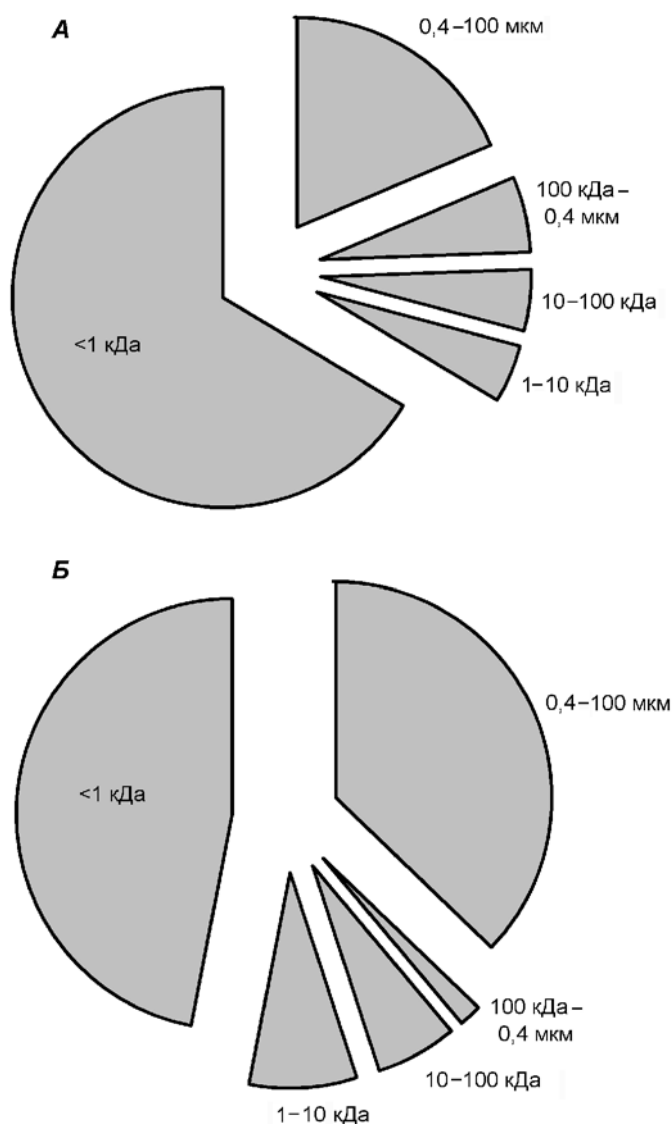


Рис. 7. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям пробы среднего течения р. Палойоки: А — KAR-1/08, июль 2008 г.; Б — KAR-1/09, август 2009 г.

молекул различной крупности создают иллюзию близкой распространенности молекул разного размера. На самом деле мольная концентрация низкомолекулярных фульвокислот на много порядков выше, это необходимо учитывать при рассмотрении процессов комплексообразования и их совместного переноса с микроэлементами. Мольные доли фульвокислот и концентрации их молекул во всех типах природных вод, даже в болотных, абсолютно доминируют, а с ними связано основное комплексообразование (рис. 8, А).

Контрастно иную форму имеют кривые выведения железа (рис. 8, Б и В) и сопутствующих коллоидам гидроксидов железа микроэлементов, в первую очередь редкоземельных, а также V, Ti, Zr и др.

По корреляции с кривыми выведения ОВ и железа выделены 4 группы элементов. К *первой группе* относятся элементы, адсорбционно связанные с коллоидами гидроксидов Fe. Это в первую очередь редкоземельные элементы, а также элементы-гидролизаты:

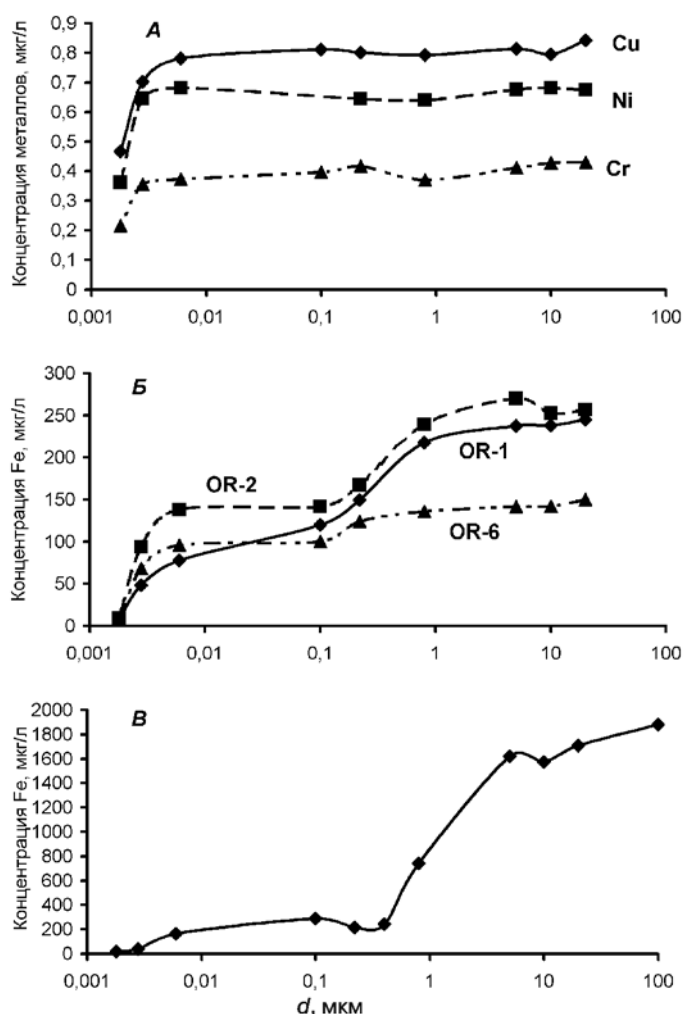


Рис. 8. Распределение элементов в фильтратах (d — диаметр пор, мкм): А — Cu, Ni, Cr; устье руч. Восточный; Б — Fe; OR-1 — устье руч. Восточный, OR-2 — нижнее озеро руч. Восточный, OR-6 — верхнее озеро руч. Восточный; В — Fe; KAR-1 — устье р. Палойоки

Al, Ti, Zr и V. До 50–80% железа находится в высокомолекулярной коллоидной форме в речных и частично болотных водах и эффективно выводится на фильтрах с размером пор $>0,1$ мкм.

Во *вторую группу* входят микроэлементы, образующие высокомолекулярные комплексы вместе с железоорганическими: Fe, Ti, Cd, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Y, Ce, Ho, Tm. В этом случае распределение элементов в последовательных фильтратах хорошо коррелирует с содержанием ОВ. В процессе фильтрации происходит их совместное выведение на фильтрах, главная часть элементов связана с РОВ, причем их основная доля связана с высокомолекулярным ОВ адсорбционно.

Третью группу представляют элементы, имеющие другой характер выведения при каскадной фильтрации, — закомплексованные с низкомолекулярным ОВ (Cr, Cu, Ni, Co, Hf, Lu, Eu, Tm, Th, U). Они практически не осаждаются на первых ступенях фильтрации. Наибольший спад концентраций наблюдается в последних фильтратах (1 — 10 кДа) (рис.8, А и Б).

Это означает, что основная доля этих микроэлементов находится в комплексах с низкомолекулярным ОВ (фульвокислоты), однако для них частично наблюдается и адсорбционное выведение с коллоидами гидроксидов Fe.

Элементы четвертой группы — Si, K, Na, Zn, Rb, Cs, Sc — не закомплексованы с ОВ и не выводятся в течение каскадной фильтрации. Эта группа также включает комплексы с низкомолекулярными органическими кислотами. Очевидно, что выведение кремнезема с ОВ не происходит, так как доминирующей формой является истинно растворенная неполимеризованная кремневая кислота (до 4,5 мг SiO₂/л), по которой воды не насыщены.

Заключение. Каковы бы ни были долгосрочные прогнозы и сценарии климатических изменений для Северного полушария Земли, во всех случаях актуально научно-методическое обеспечение исследования форм миграции органического вещества и микроэлементов в реках различных климатических зон. Только на этой основе можно получить объективную информацию об изменениях масштаба и форм переноса микроэлементов в речном стоке. Сложность

и изменчивость во времени состава природных вод определяют возникающие методические трудности при изучении закономерностей миграции и форм тяжелых металлов и других микроэлементов в речном стоке. Содержащиеся в природных водах разнообразные неорганические и органические соединения, как ионные, молекулярные и поверхностно-активные, так и грубодисперсные твердые и коллоидные частицы, способные адсорбировать химические элементы, контролируют поведение микроэлементов в речном стоке.

По нашему мнению, только применение раздельного (или дробного) выделения фаз, являющихся носителями тяжелых металлов, позволяет определять отдельные доли миграционных форм, коэффициенты распределения между различными формами нахождения и устанавливать причины их изменения в зонах смешения, а также при транзите и депонировании.

Авторы благодарны сотрудникам ЛМТГ (Тулуза, Франция) О.С. Покровскому и Ж. Виерсу за плодотворное обсуждение методических проблем и помощь в аналитическом обеспечении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакишанов Л.З. Методы изучения транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах // Очерки физ.-хим. петрологии. Вып. 10. М.: Наука, 1982. С. 45–68.

Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.

Линник П.Н., Зубко А.В. Гумусовые вещества как важный фактор в миграции металлов в системе донные отложения–вода // Экол. химия. 2007. Вып. 16(2). С. 69–84.

Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. 2007. Ch. 5.09. P. 225–272.

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. Geology. 2002. Vol. 190, Is. 1–4. P. 141–179.

Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70, Is. 13. P. 3239–3260.

Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J. et al. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration // Ibid. 2010. Vol. 74, Is. 2. P. 449–468.

Поступила в редакцию
28.05.2010