

**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового
Красного Знамени Государственный университет имени М.В. Ломоносова**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ГЕОХИМИИ

На правах рукописи

ИЛЬИНА Светлана Михайловна

**РОЛЬ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И
КОЛЛОИДОВ В РЕЧНОМ СТОКЕ БОРЕАЛЬНОЙ
КЛИМАТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ (НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРНОЙ
КАРЕЛИИ И ВЛАДИМИРСКОЙ МЕЩЁРЫ)**

Специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научные руководители:

к.г.-м.н., с.н.с. Ю.В. Алёхин
профессор Ж. Виерс

Москва – 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ	8
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ	36
ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА	36
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	40
ВЛАДИМИРСКАЯ МЕЩЁРА	42
ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА	42
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	45
ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	52
ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
КАСКАДНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ И ДИАЛИЗ	52
ИЗМЕРЕНИЯ IN-SITU	58
МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА	58
ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ И ИХ ПОДГОТОВКА	61
МЕТОДИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	62
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	68
4.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАЦИИ – ДИССОЦИАЦИИ ГК И ОЦЕНКА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВОЙ МОЛЕКУЛЫ ГК	68
4.2. РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТОДИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЛЬТРАЦИИ	73
4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ КАСКАДНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ	79
4.4. ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ИЗУЧАЕМЫХ РЕГИОНОВ	97
ВЫВОДЫ	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	108
ПРИЛОЖЕНИЯ	123

Условные обозначения

ГК – гуминовые кислоты

ГВ – гуминовые вещества

ГП – гуминовой природы

ФК - фульвокислоты

ОВ – органическое вещество

РОВ – растворенное органическое вещество

РОУ – растворенный органический углерод

ОВГП – органическое вещество гуминовой природы

МЭ – микроэлементы

L – лиганд

ИСП-МС – аналитическая масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ММР – молекулярно-массовое распределение

ММ – молекулярная масса

ОО – обратный осмос

УФ – ультрафильтрация

РЗЭ – редкоземельные элементы

ТМ – тяжелые металлы

М, Me – металлы

C_{орг.} – органический углерод

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЭСР – электронный спиновый резонанс

ИК – инфракрасный

НОММ – номинальная отсекаемая молекулярная масса

« Гуминовые вещества — вызов химикам XXI века »

Ирина Васильевна Перминова,
доктор химических наук

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Органическое вещество в континентальном стоке является наиболее динамичным и крупным геохимическим резервуаром, изменения в котором отражают особенности климатической зональности, быстрые и долговременные изменения климата отдельных регионов. На изучении этих проблем сосредоточены усилия многих исследователей геохимии окружающей среды. Предполагается, что различия в особенностях миграции микроэлементов в конкретных климатических обстановках могут быть характерными и специфическими показателями. Однако, эта проблема далека от полного разрешения, и результаты отдельных исследователей достаточно противоречивы. Появление новых методов исследования с неизбежностью порождает новые подходы. К ранее существовавшим подходам мы в полном объеме развили и обосновали метод каскадной фильтрации для изучения изменений в молекулярно-массовом распределении (ММР) ОВ при изменении режимов течения на водосборных бассейнах.

Цель настоящей работы – определение вкладов (относительной роли) растворенного и коллоидного органического вещества гуминовой природы, а также коллоидов гидроксидов железа и влияния трансформаций их размеров на миграцию отдельных групп элементов речного стока.

В высоко гуминовых водотоках первичной гидрографической сети до сих пор главной сложностью является выделение в миграционном потоке вкладов, связанных с истинно растворенными формами, коллоидами и взвесями при быстрых взаимных переходах доминирующих форм транспорта. «Фундаментальные свойства гуминовых веществ – это нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Когда мы имеем дело с гуминовыми веществами, то исчезает понятие молекулы – мы можем говорить только о молекулярном ансамбле, каждый параметр которого описывается распределением. Соответственно, к гуминовым веществам невозможно применить традиционный

способ численного описания строения органических соединений – определить количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними» (И.В. Перминова, 2008). Поэтому при изучении динамики трансформации молекулярно-массовых распределений и форм переноса достоверное определение концентраций растворенных веществ, в том числе в форме органометаллических комплексов и коллоидов с учетом распределения по фракциям крупности, остается принципиальным вопросом.

В связи с этим были поставлены следующие **задачи**:

– применение методов каскадной фильтрации большеобъемных водных проб и диализа для изучения молекулярно-массовых распределений органического вещества (ОВ), коллоидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и связанных с ними микроэлементов;

– проведение комплексных полевых и лабораторных исследований для детализации физико-химических особенностей миграции химических элементов в малых реках изучаемых регионов;

– сравнительный анализ вариаций молекулярно-массового распределения ОВ в малых реках бореальной зоны различных широт с изменчивым гидрологическим режимом для выявления особенностей миграции макро- и микроэлементов.

Научная новизна представленной работы заключается в обосновании применения и развитии метода каскадной фильтрации как способа исследования молекулярно-массового распределения ОВ для широкого интервала размеров молекул и ассоциатов $100 \text{ мкм} - 14 \text{ \AA}$ и в применении этого метода к водным пробам в системе почвенные растворы – питающие болота – первичные водотоки – промежуточные и депонирующие озера, а также в комплексном подходе к изучению объектов, позволившем найти устойчивые корреляции и связи в совместном транспорте микроэлементов с растворенным органическим углеродом (РОУ) и коллоидами $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в изученных размерных фракциях.

Практическая значимость. Полученные результаты важны для детализации представлений о доминирующих формах миграции элементов в ряду поровый раствор – воды болот – водотоки первичной гидрографической сети – промежуточные озера – депонирующий водоем. Выявлены гидрологические и климатические различия в отдельных районах бореальной

зоны, что позволяет более обосновано прогнозировать изменение форм переноса при климатических изменениях. Выработанные рекомендации по применению методов основной фильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации важны для получения достоверной информации при исследованиях ММР основных форм миграции отдельных элементов в природных водах.

Фактический материал. Работа выполнена на основе материала, собранного автором в процессе работы в районах Северной Карелии и Владимирской Мещёры в течение 5 полевых сезонов 2007-2011 гг. по проектам РФФИ №№ 07-05-92212-НЦНИЛ_а, 08-05-00312-а, 11-05-00464-а, 11-05-00638-а и 11-05-93111-НЦНИЛ_а, и проанализированного автором в Лаборатории экспериментальной геохимии МГУ и Лаборатории Géosciences Environnement Toulouse (GET, Тулуза, Франция), а также на основе данных методических экспериментов, полученных там же.

Общий объем использованного фактического материала составляет: более 1000 водных проб, отобранных по сети опробования из 60 точек, подвергнутых каскадной и другим способам фильтрования, диализу и комплексу электрохимических методов измерения, в том числе *in situ*. Этот материал был основным для проведения фильтрационных экспериментов и последующего определения микроэлементного состава (54-60 элементов), спектрофотометрического определения цветности и доли гуминовых кислот, содержания растворенного углерода, макрокомпонентного анализа вод, их кондуктометрических и потенциометрических характеристик, полученных в лабораториях – экспериментальной геохимии МГУ, лаборатории Géosciences Environnement Toulouse (GET), а также форм органического углерода в лаборатории почвенного стационара факультета почвоведения МГУ.

В работе использовались: геологическая карта СССР масштаба 1:200000, лист Q-36-XIII, 1959 г., составленная ВСЕГЕИ; геологическая карта дочетвертичных отложений Владимирской области масштаба 1:500000, 1998 г., составители Е.С.Артемяева и др., МПР РФ; геологическая карта четвертичных образований масштаба 1:80000, ЦФО, Владимирская область, 1998-2000 гг., составленная по геологическим картам ЦФО масштаба 1:500000 в Центральном региональном геологическом центре МПР РФ, главный редактор Н.И. Сычкин.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Основной объем работы составляет 124 страницы, 44 рисунка, 5 таблиц, а также 18 таблиц, 15 рисунков и текстовые приложения на 63 страницах. Список использованной литературы включает 155 наименований.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались и обсуждались на: III Региональной школе-конференции молодых ученых «Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана» (Петрозаводск, 2008); на 6-ом Международном Симпозиуме Ecosystem Behavior, Biogeomon (Хельсинки, Финляндия, 2009); Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2009, 2011); IX и X Международных конференциях «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2009, 2011); летней школе Итало-русского института экологических исследований и образования «Вода: ресурсы и риски» (Палермо, Италия, 2009); на семинаре Европейской Ассоциированной Лаборатории «Геохимия окружающей среды» (Тулуза, Франция, 2009); XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010); Ломоносовских чтениях (Москва, 2010); Международной конференции European Geosciences Union (Вена, Австрия, 2010, 2011).

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 2 в журналах, рекомендованных ВАК.

Благодарности. Автор искренне благодарит своих руководителей и соавторов публикаций Ю.В. Алехина, Ж. Виерса, С.А. Лапицкого, О.С. Покровского за идеи, консультации, поддержку и помощь при написании работы.

Автор выражает глубокую благодарность А.Е. Самсонову за изготовление и подготовку к исследованиям необходимого оборудования и аппаратуры. Особую признательность за помощь в проведении аналитических исследований автор выражает сотрудникам лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии МГУ – Д.А. Бычкову, А.Ю.Бычкову, В.В. Пухову, И.П. Родионовой, сотруднику факультета почвоведения МГУ Ю.А. Завгородней, сотрудникам Géoscience Environnement Toulouse – J. Prunier, M. Henry, C. Boucauyrand, A. Lanzanova, F. Candaudap, J. Chmeleff, C. Causserand, F. Poitrasson.

Неоценимую помощь оказали сотрудники, студенты и аспиранты МГУ, принимавшие участие в полевых работах на объектах: С.В. Думцев, О.Ю. Дроздова, М.В. Ситникова, Р.В. Мухамадиярова, М.А. Макарова.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ №№ 07-05-92212-НЦНИЛ_а, 08-05-00312-а, 11-05-00464-а, 11-05-00638-а и 11-05-93111-НЦНИЛ_а.

ГЛАВА 1. Современное состояние проблемы

Количество органического вещества и его происхождение может считаться одним из самых важных факторов в определении биотических функций речной экосистемы (Smith et al., 2000, O'Connell et al., 2000), где растворенное органического вещества (РОВ), играет ключевую роль в энергетическом потоке (Fischer et al., 2002). Растворенный органический углерод (РОУ) в водной среде является одним из крупнейших активных резервуаров органического углерода в биосфере (Amon, Benner, 1996), его количество в океанах сравнимо только с количеством углерода углекислого газа в атмосфере (Mannino, Harvey, 2000). Когда речь идет о растворенной фракции органического вещества, применяются взаимозаменяемые (Allan, 1995) термины "РОВ" и "РОУ", хотя существует различие между двумя этими определениями. Растворенная фракция органического вещества, измеряемая с помощью химических методов окисления называется РОВ (Allan, 1995), тогда как измеренное методом каталитического сжигания с последующим детектированием на анализаторе обозначается как РОУ (Allan, 1995). Пересчет может производиться в предположении, что РОВ содержит 45-50% органического углерода по массе (Allan, 1995). Таким образом, общая дискуссия о растворенном органическом веществе включает сокращение РОВ, в то время как ссылки на конкретные результаты содержания углерода относятся к РОУ (Kalbitz, 2000). РОВ состоит из двух частей: негуминовой фракции, которая включает известные биомолекулярные соединения таких классов, как низкомолекулярные карбоновые кислоты, липиды, углеводы, полисахариды, аминокислоты, белки, воски, смолы (Piccolo, 2001), и гуминовой фракции, которая может быть определена как категория естественных, биогенных, гетерогенных однородных аморфных органических веществ, от желтого до

черного цвета, с высоким молекулярным весом, тугоплавких (MacCarthy, 1990). Также, они могут быть описаны как полимерные оксикарбоновые кислоты, имеющие широкий диапазон молекулярных размеров (Thurman, 1985), макромолекулярные (Zavarzina et al., 1990). Гуминовые вещества широко распространены в водах, почвах и донных отложениях, являются одним из наиболее распространенных классов природных продуктов на поверхности Земли (Ikan et al., 1990). Они составляют около 25% современного органического углерода, а среди РОУ природных вод – 50-75% (Hertkorn et al., 2002, Robards et al., 1994), играя важную роль в экосистеме рек.

Традиционно гуминовые вещества (ГВ), в соответствии с растворимостью и препаративными схемами, разделяют на три компонента (Malcolm, 1990) – гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Гуминовые кислоты определяются как гуминовые вещества, не растворимые в кислой среде при $pH < 2$, но растворимые в более щелочной. Первые часто описываются как высокомолекулярная фракция, с молекулярными весами в диапазоне от 1500 до 5000 Да в водотоках, и от 50 000 до 500 000 Да в почвах. Фульвокислоты – это фракция гуминовых веществ, которые растворимы в воде во всем интервале значений pH, имеющие молекулярный вес 500 – 1000 Да в водотоках и 1000 – 5000 Да в почвах. Конденсированный на минеральных фракциях гумин не растворим ни в щелочах, ни в кислотах. Выделяют также гиматомелановые кислоты, извлекаемые из сырого геля гуминовой кислоты этиловым спиртом (Орлов, 1992). В последние годы были высказаны предположения, что реально существуют только гуминовые кислоты, тогда как гиматомелановые кислоты и фульвокислоты представляют собой препаративные фракции, а также обрывки (обломки) гуминовых кислот, отщепленные в ходе аналитических процедур. С этой точки зрения и гумин не является индивидуальным веществом, а представлен только гуминовыми кислотами, но прочно адсорбированными, необратимо связанными с минеральной частью почвы (Г.В. Добровольский, 2011).

Говоря о гуминовых веществах, часто используется термин молекулярный вес, однако, это понятие должно использоваться с осторожностью, так как гуминовые вещества состоят из сложного комплекса веществ, которые пока еще химически до конца не изучены. На данный момент может быть определен только средний молекулярный вес. Нахождение молекулярных масс и формы

частиц гумусовых кислот является сложной задачей из-за специфических свойств гумусовых кислот. Гуминовые кислоты и фульвокислоты не растворимы в обычных органических растворителях, а гуминовые кислоты – и в воде. Растворы гумусовых кислот и их солей очень сильно окрашены, и их цветность и оптическая плотность часто используется при измерениях их концентраций (Орлов, 1992).

Полидисперсность гуминовых кислот и фульвокислот установлена многими экспериментами и окончательно доказана применением методов ультрацентрифугирования и гель-фильтрации. Можно говорить о двух типах полидисперсности гуминовых кислот. Истинная полидисперсность обусловлена одновременным присутствием в составе веществ молекул различных размеров, вторичная – способностью гуминовых кислот образовывать ассоциаты молекул за счет водородных связей или межмолекулярного взаимодействия. Первая не зависит от состояния вещества, состава и концентрации растворов, тогда как на степень образования ассоциатов влияют ионная сила растворов, рН, присутствие поливалентных катионов и концентрации раствора. Т.е. гумусовые кислоты и гетерогенны, и полидисперсны.

Величина минимальной молекулярной массы соответствует простейшей формуле гумусовой кислоты, вычисляемой по элементному составу, и определяет нижний предел возможных молекулярных масс.

Сложные ассоциаты (мицеллы или агрегаты) образуются за счет межмолекулярных сил, когда снимаются силы взаимного отталкивания молекул под влиянием реакции среды, электролитов и других факторов. Всегда возникает вопрос: в результате процессов ассоциации-диссоциации, молекулы и агрегаты гуминовых кислот находятся ли в термодинамическом равновесии, и насколько температура и перемешивание могут смещать ММР.

Растворы гумусовых кислот содержат в большинстве случаев одновременно молекулы разных размеров, простые и сложные ассоциаты. Такие системы характеризуют с помощью кривой распределения компонентов по молекулярным массам, или молекулярно-массовым распределением (ММР).

Опубликованные величины молекулярных масс гумусовых кислот колеблются в широких пределах, причем наблюдаемые различия во многом связаны с методами определения и способами усреднения величин.

Химическими методами найдены величины от 1 300 до 13 000, методами осмометрии, криоскопии, эбулиоскопии, диализа – от 700 до 26 000, причем в случае фульвокислот нижний предел опускается до 200-300. Очевидно, что найденные этими же методами наиболее низкие величины соответствуют среднечисловым молекулярным массам (суммарная масса всех молекул в смеси, деленная на их общее число). Величины порядка 30000 – 80000 дают методы светорассеивания, ультрацентрифугирования и являются, следовательно, средневесовыми, т.е. учитывают массовые доли молекул каждого размера. Аномально высокие молекулярные массы, достигающие миллионов, были найдены, когда невозможно было избежать ассоциации молекул. Их следует отнести к ассоциатам различных порядков (к надмолекулярным структурам).

Одним из сложных вопросов в определении молекулярных масс является образование ассоциатов и агрегатов гуминовых веществ в исследуемых системах. Как показал Е. Ю. Милановский (Орлов, 1992), избежать образования ассоциатов можно путем введения некоторых детергентов, разрушающих водородные связи, например додецилсульфата натрия. Его использование значительно снижает экспериментально найденную долю высокомолекулярных фракций ГК (50000-70000) и повышает долю частиц с массой порядка (10000-25000).

Кажущееся увеличение молекулярных масс ГК возникает и в тех случаях, когда в растворах присутствуют катионы Fe^{3+} или другие катионы, способные переводить относительно низко- или средномолекулярные фракции в железогумусные высокомолекулярные ассоциаты, где катионы металлов выполняют роль связующих мостиков.

Элементный состав гумусовых кислот. Элементный состав используется в качестве важнейшей характеристики гумусовых кислот как особого класса органических соединений.

Гуминовые кислоты (ГК) содержат (мас. %): 46-62% С, 3-6% N, 3-5% H и 32-38% O. Это среднестатистические пределы, а в индивидуальных препаратах возможны некоторые отклонения. Для фульвокислот (ФК) характерно более низкое содержание углерода – 36-44%, в их составе 3-4,5% N, 3-5% H и 45-50% O, т.е. они отличаются от ГК пониженным содержанием углерода и более высокой окисленностью.

Кроме этих четырех элементов ГК и ФК практически всегда содержат серу, фосфор и катионы различных металлов. Содержание серы составляет десятые доли процента, иногда до 1,0-1,2%, фосфора – сотые и десятые доли процента. Сера, как и азот, можно считать обязательным конституционным элементом; она присутствует, в частности, в составе аминокислот, обнаруживаемых после кислотного гидролиза гуминовых кислот и фульвокислот. К их числу относятся метионин и цистин. Следует отметить, что в продуктах разложения в ГК обнаруживается весь спектр аминокислот. Кроме того, сера входит в состав ГК и в виде адсорбционных комплексов (сульфатная сера). Фосфор представлен остатками нуклеопротеидов, инозитолфосфатов, фосфолипидов, хемосорбированных фосфатов.

Катионы металлов не являются конституционными компонентами ГК и ФК, а их присутствие говорит об образовании простых или комплексных солей гумусовых кислот.

Интенсивная микробиологическая деятельность с преобразованием растительного опада под действием бактерий и грибов является определяющим фактором формирования гумусовых кислот. При повышенной биологической активности происходит быстрое разрушение неспецифических соединений и наиболее простых гумусовых веществ.

Элементный состав позволяет получить информацию о принципах строения гумусовых кислот, некоторых их свойствах, а также выявить химические изменения и процессы, происходящие в процессе гумификации. С этой целью используют различные приемы интерпретации элементного состава.

По элементному составу можно дать некоторую оценку и других свойств гумусовых веществ, в том числе плотности и показателей преломления в растворах. Для вычисления плотности гуминовых кислот пользуются молярными объемами атомов элементов, входящих в их состав. Расчетные плотности гуминовых кислот лежат в пределах 1,5-1,6; экспериментальные значения плотности ГК близки к 1,55-1,65, что указывает на удовлетворительное совпадение (Орлов, 1992).

Образование гуминовых веществ происходит в результате разложения органических растительных остатков (Wu et al., 2002, Cuthberg, Giorgio, 1992) и гниения отмерших организмов (Buffle, 1990). Процесс деградации и минерализации при синтезе гуминовых веществ называется гумификацией.

Гумификации также может быть определена как “длительная стабилизация органических веществ против биodeградации” (Kogel-Knabner, 2002). Гумификация — это второй по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около $50 \cdot 10^9$ т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности связывается около $40 \cdot 10^9$ т углерода. Часть отмерших остатков минерализуется до CO_2 и H_2O , остальное превращается в гуминовые вещества. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается $0,6\text{--}2,5 \cdot 10^9$ т углерода (Перминова, 2000, 2008).

Предполагалось, что источник гуминовых веществ речных и озерных вод — это прилегающие почвы, подвергшиеся выщелачиванию или эрозии атмосферными осадками (Malcolm, 1990). Лигнин рассматривался как основной источник почвенных гуминовых веществ с почвенными ФК и ГК, содержащими большую часть ароматических (в частности бензенкарбокисильных и фенольных) соединений, а ФК и ГК осадков и вод являются более алифатическими (Sun et al., 1997, Buffle, 1990). Однако, исследования (Malcolm, 1990), показали, что почвенные гуминовые вещества в природе алифатические и что лигнин, вероятно, не является основным источником ароматических соединений почвенных гуминовых веществ. В самом деле, гуминовые вещества водотоков имеют характеристики, отличные от гуминовых веществ почв или океана, и морские гуминовые вещества имеют определенный ароматическими соединениями другой характер (Malcolm, 1990).

Несмотря на многочисленные исследования, реакции, участвующие в образовании гуминовых веществ, остаются в значительной степени неизвестными (Apfelthaler, Kubat, 1992). Процессы образования гуминовых веществ были теоретически разделены на образованные: 1) непосредственно из растительного материала (лигнина); 2) вследствие простой конденсации низкомолекулярных фрагментов, образующихся при деградации макромолекул (McKnight, 1998). Эти процессы могут происходить одновременно и случайным образом (Reuvaluori, 1992). В отличие от синтеза в живом организме, образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу термодинамического отбора — остаются самые устойчивые к биоразложению структуры. В результате получается стохастическая, вероятностная смесь молекул, в которой ни одно из соединений не

тождественно другому. Таким образом, гуминовые вещества можно определить как очень сложную смесь природных соединений, не существующую в живых организмах (Перминова, 2008).

У всех гуминовых веществ (неважно, какого происхождения) единый принцип строения. У них есть каркасная часть — ароматический углеродный скелет, с замещенными функциональными группами (таблица 1), (Перминова, 2008).

Гумусовые кислоты - это полифункциональные полиэлектролиты (Кононова, 1951, 1963; Александрова и др., 1970, 1980; Орлов, 1974, 1979, 1990; Лиштван и др., 1976; Flaig et al., 1975; Schnitzer, 1978). Они содержат в своем составе большой набор полярных функциональных групп, за счет диссоциации которых в растворе молекулы несут значительный рН-зависимый отрицательный заряд.

Таблица 1. Основные функциональные группы РОУ (Peuravuori et al., 1999).

Функциональные группы	Структура	Где найдены
Кислотные группы		
Карбоновых кислот	$(Ar-)R-CO_2H$	90% РОУ
Фенольные ОН	$Ar-OH$	Водный гумус, фенолы
Энольные водородные	$(Ar-)R-CH=CH-OH$	Водный гумус
Хиноновые	$Ar=O$	Водный гумус, хиноны
Основные группы		
Аминовые	$(Ar-)R-CH_2-NH_2$	Аминокислоты
Амидные	$(Ar-)R-C=O(-NH-R)$	Пептиды
Иминовые	$CH_2=NH$	(нестабильные, образующие полимерные производные) ГВ
Нейтральные группы		
Спиртовые ОН	$(Ar-)R-CH_2-OH$	Водный гумус, сахара
Эфирные	$(Ar-)R-CH_2-O-CH_2-R$	Водный гумус
Кетоновые	$(Ar-)R-C=O(-R)$	Водный гумус, летучие компоненты, кето-кислоты
Альдегидные	$(Ar-)R-C=O(-H)$	Сахара
Сложных эфиров, лактоновые	$(Ar-)R-C=O(-OR)$	Водный гумус, гидроксикислоты, танины
Циклических имидов	$(R-)O=C-NH-C=O(-R)$	Водный гумус

Ar – ароматическое кольцо, R– алифатическая основа

В гуминовых веществах обязательно содержатся отрицательно заряженные группы: спиртовые, фенольные и гидроксикислотные гидроксилы (–ОН), альдегидные, кетонные и хинонные карбонилы ($>C=O$), карбоксилы (–СООН), метоксилы (–О–СН₃). В этих и некоторых других установлено

присутствие и положительно заряженных функциональных групп: пептидных ($-\text{CO}-\text{NH}-$), азогрупп ($-\text{N}=\text{N}-$), аминов ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $>\text{N}-$), амидов ($-\text{CO}-\text{NH}_2$), аминов ($>\text{C}=\text{NH}$). Источником карбоксильных групп являются полисахариды и жирные кислоты, а альдегидных карбониллов — нециклические сахараиды.

Концентрация природных комплексообразующих ОВ в почвенных и поверхностных водах по крайней мере на 3-4 порядка выше, чем концентрация микро- или следовых элементов, и отсюда очевидно определяющее влияние комплексообразующих ОВ на поведение большой группы металлов в поверхностных водах.

Тяжелые металлы в природных водах. Важнейшим показателем качества среды обитания является степень чистоты поверхностных вод. Металл – потенциальный токсикант, попав в водоем или реку, распределяется между компонентами этой водной экосистемы. Однако не всякое количество металла вызывает расстройство данной системы. Ранее доступным для определения было лишь валовое содержание тяжелого металла в воде и его распределение между взвешенной и растворенной формами. О качестве вод, загрязненных металлами, судили на основе сопоставления данных по их валовому содержанию с величинами ПДК. Сейчас такая оценка считается неполной и необоснованной, так как биологическое действие металла определяется его состоянием в водах, а это, как правило, комплексы с различными компонентами, по преимуществу с органическим веществом.

При оценке способности экосистемы сопротивляться внешнему токсическому воздействию принято говорить о буферной емкости экосистемы. Так, под буферной емкостью пресноводных экосистем по отношению к тяжелым металлам понимают такое количество металла-токсиканта, поступление которого существенно не нарушает естественного характера функционирования всей изучаемой экосистемы. При этом сам металл-токсикант распределяется между следующими составляющими: 1) металл в растворенной форме; 2) сорбированный и аккумулированный фитопланктоном, то есть растительными микроорганизмами; 3) удерживаемый донными отложениями в результате седиментации взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды; 4) адсорбированный на поверхности донных отложений непосредственно из водной среды в растворимой форме; 5) находящийся в адсорбированной

форме на частицах взвеси.

На формы нахождения металлов в водах оказывают влияние гидробионты (например, моллюски). Так, при изучении поведения меди в поверхностных водах наблюдают сезонные колебания ее концентрации: в зимний период они максимальны, а летом вследствие активного роста биомассы снижаются. При осаждении взвешенных органических частиц, которые обладают способностью адсорбировать ионы меди, последние переходят в донные отложения, что и приводит к наблюдаемому эффекту. Следует также отметить, что интенсивность этого процесса зависит от скорости седиментации взвесей, то есть косвенно от таких факторов, как размеры и заряд адсорбирующих ионы меди частиц.

Кроме аккумуляции металлов за счет адсорбции и последующей седиментации в поверхностных водах происходят другие процессы, отражающие устойчивость экосистем к токсическому воздействию такого рода загрязнителей. Наиболее важный из них состоит в связывании ионов металлов в водной среде растворенными органическими веществами. При этом общая концентрация токсиканта в воде не меняется. Тем не менее принято считать, что наибольшей токсичностью обладают гидратированные ионы металлов, а связанные в комплексы опасны в меньшей мере либо даже почти безвредны. Специальные исследования показали, что между общей концентрацией металла-токсиканта в природных поверхностных водах и их токсичностью нет однозначной зависимости (Будников, 1998).

На рис. 1 показана схема распределения тяжелых металлов (ТМ) в природных водах, отражающая в общих чертах химические и физико-химические процессы их связывания в различные формы.

Взаимодействие тяжелых металлов с гумусовыми веществами оказывает основное влияние на поведение растворенных тяжелых металлов в природных водах. Исследованию этого влияния посвящено значительное число работ.

Основными неорганическими комплексообразователями ТМ в поверхностных водах являются ионы OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , а также встречающиеся в муниципальных стоках F^- , NH_3 (Папина, 2001).

Среди разнообразных абиотических факторов, влияющих на миграционную способность металлов в поверхностных водных экосистемах, большое значение имеют процессы комплексообразования с участием растворенных органических веществ (РОВ) как природного, так и

антропогенного происхождения. Связывание металлов, находящихся в составе твердых субстратов донных отложений, в комплексы с РОВ приводит к трансформации их нерастворимых соединений в растворенные формы, вследствие чего существенно повышается миграционная подвижность металлов и их способность к обмену между донными отложениями и водой, контактирующей с ними.

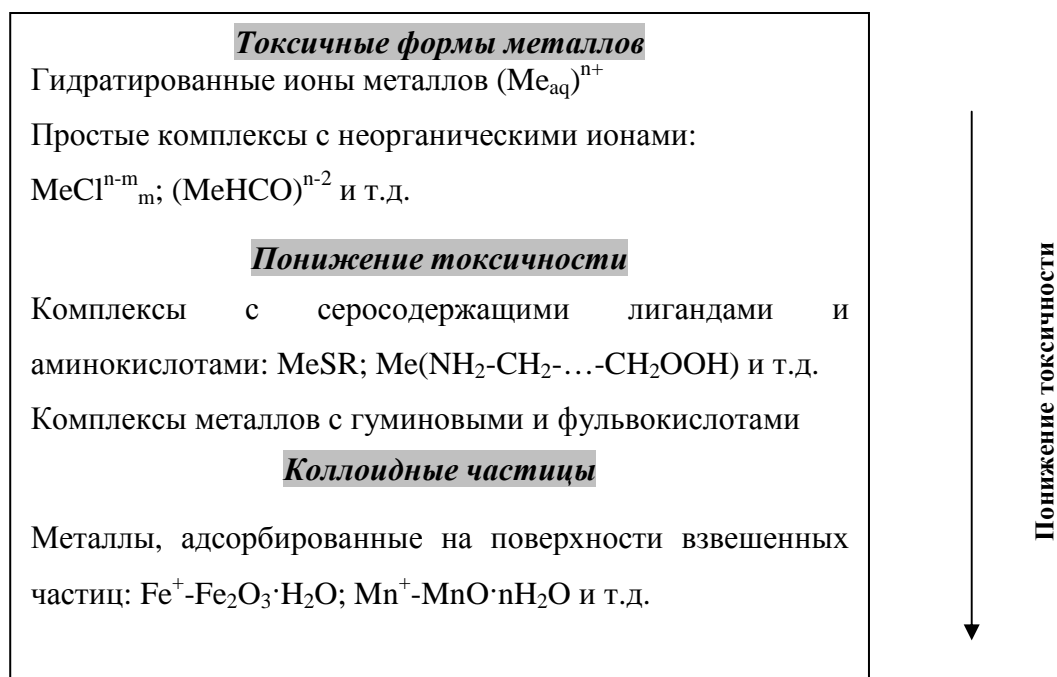


Рис. 1. Формы существования тяжелых металлов в поверхностных водах (Будников, 1998).

Наиболее заметную роль в комплексообразовании в поверхностных водах играют гумусовые вещества (ГВ), главным образом фульвокислоты (ФК), являющиеся преобладающей составляющей РОВ. Поэтому исследование роли этих природных органических веществ в поведении металлов водных систем становится все более актуальной задачей. Гумусовые вещества, как известно, являются важнейшим резервом органического углерода в его глобальном круговороте. Представляя собой наиболее распространенную группу РОВ поверхностных вод, они участвуют во многих биохимических и геохимических процессах. Для растений, микроорганизмов и бентосных организмов гумусовые соединения служат источником питательных веществ. Кроме того, известна их большая роль в циклах таких биоэлементов, как азот и фосфор.

Миграционные формы металлов, образованные разными группами (фракциями) гуминовых кислот, также различаются по свойствам, что

отражается на формировании миграционных потоков. В частности, почвенные частицы с сорбированными низкомолекулярными гуминовыми кислотами, быстрее дезагрегируют и легче переходят в состав высокодисперсных речных взвесей (В.В. Добровольский, 2004).

Важнейшим свойством ГВ является их способность взаимодействовать с ионами металлов, оксидами и минералами с образованием комплексных соединений различной химической природы и биологической устойчивости. Благодаря этому процессу, существенно повышается содержание растворимых форм металлов в водной среде и их миграционная способность. Вместе с тем, нельзя исключать образования нерастворимых соединений металлов, особенно если они сорбируются на взвешках, покрытых тонким слоем ГВ. В таком случае возможно накопление металлов в донных отложениях, и их миграция в системе донные отложения — вода снижается (Линник, Зубко, 2007).

Таким образом, водонерастворимые гуминовые кислоты могут активно соединяться с тяжелыми металлами и выводить их из раствора в твердую фазу почв и донных отложений. В свою очередь, гуминовые кислоты сорбируются высокодисперсными минеральными частицами, и тяжелые металлы оказываются закрепленными в их пленках и сгустках. Подобные пленки склеивают отдельные частички с образованием микроагрегатов. Благодаря высокому содержанию железа в почве и комплексообразованию с ГК, его концентрация в гуминовых пленках несравнимо больше, чем других металлов (В.В. Добровольский, 2004).

Необходимо отметить, что ГВ, особенно наиболее распространенная их фракция ФК, слабо сорбируется взвешенными частицами и донными отложениями при рН поверхностных вод в силу отрицательного заряда их макромолекул. Следовательно, они являются теми важнейшими органическими веществами природных вод, которые оказывают существенное влияние на миграцию металлов в системе донные отложения — вода и их распределение между абиотическими компонентами водных экосистем. Все это говорит о сложности процессов, протекающих в поверхностных водах при попадании в них металлов-загрязнителей.

Необходимо особо отметить, что различные поверхностные воды по-разному связывают ионы металлов-токсикантов, проявляя при этом различную буферную емкость. Воды южных озер, рек, водоемов, имеющих большой набор

природных компонентов (ГВ, ГК и ФК) и их высокую концентрацию, способны к более эффективной природной детоксикации по сравнению с водами водоемов Севера и умеренной полосы. Таким образом, при прочих равных условиях токсичность вод, в которых оказались загрязнители, зависит и от климатических условий природной зоны. Следует отметить, что буферная емкость поверхностных вод по отношению к металлам-токсикантам определяется не только наличием растворенного органического вещества и взвесей, но и аккумулирующей способностью гидробионтов, а также кинетикой поглощения ионов металлов всеми компонентами экосистемы, включая комплексообразование с растворенными органическими веществами (Линник, Зубко, 2007).

Значение каждой из форм миграции для рассматриваемых ТМ различно. Например, медь и свинец мигрируют в основном в составе взвешенной и коллоидной форм раствора, цинк преимущественно в истинно растворимой форме. Это связано с различной комплексообразующей способностью металлов и константами устойчивости органо-минеральных соединений, которые для Cu-ФК- и Pb-ФК-комплексов гораздо выше, чем для Zn-ФК-комплексов, соответственно 8,69 и 6,13 при pH 5 и 2,34 для цинка.

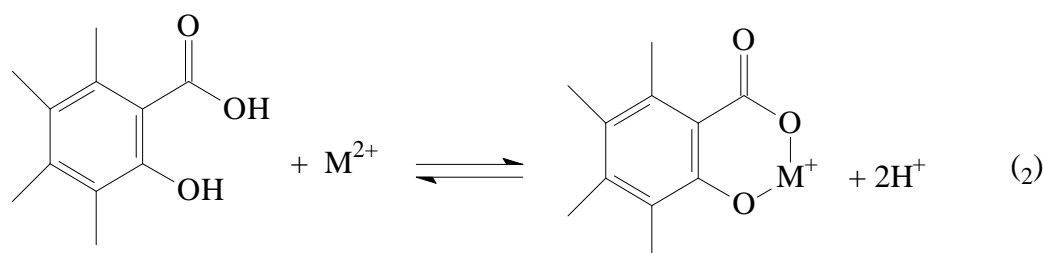
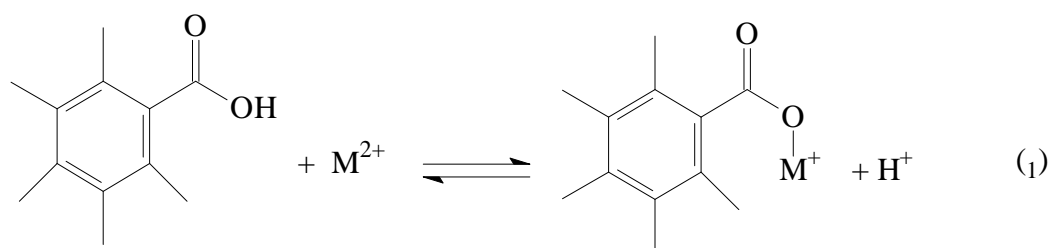
Среди литофильных элементов сложные формы миграции (взвесь, коллоиды) наиболее характерны для железа и алюминия. Эти металлы – породообразующие макроэлементы в минеральном субстрате почвы и соответственно в силикатной основе взвеси (Аржанова, Елпатьевский, 1990).

Чтобы понять закономерности водной миграции тяжелых металлов в биосфере, необходимо проводить сравнительное изучение водонерастворимых миграционных форм тяжелых металлов в почвах главных природных зон мира.

Взаимодействие ионов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами.

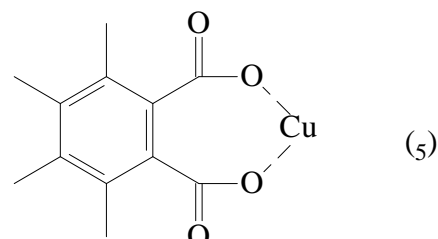
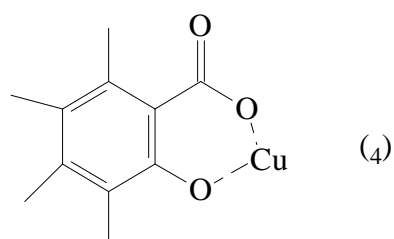
Гумусовые кислоты можно рассматривать как моно-, би- или полидентатные макролиганды с большим набором функциональных групп, характеризующихся различной способностью к связыванию ионов металлов. До 23% от веса молекул ГК и 61% - ФК может приходиться на функциональные группы, в их составе находится около 54% от общего содержания кислорода в гумусовых кислотах (Rossel, 1970). Азот и сера входящие в состав гумусовых кислот также могут вступать в реакции с ионами *d*-элементов.

Анализ ИК-спектров продуктов взаимодействия ФК с ионами металлов позволил (Schnitzer, Skinner, 1965) предположить что, эти реакции могут идти двумя путями: 1) катионы взаимодействуют как с карбоксильными так и с фенолгидроксильными группами и 2) взаимодействие идет только с карбоксильными группами. По мнению авторов, реакции ионов с менее кислыми карбоксильными группами являются второстепенными, а спиртовые гидроксилы в реакции комплексообразования участия не принимают.



Комплексы типа (2), в которых фрагмент ФК или ГК играет роль бидентатного лиганда, относятся к хелатным соединениям.

Schnitzer (1968) на примере взаимодействия ионов $Cu(II)$ с ГК и ФК рассмотрел следующие вероятные схемы строения комплексов переходных металлов с гумусовыми кислотами:

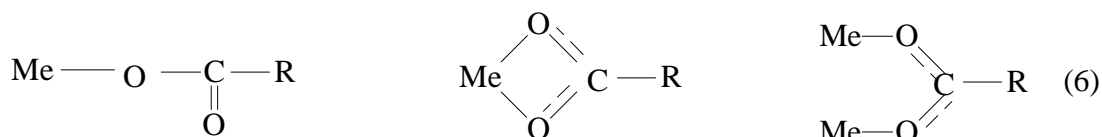


Следует отметить, что в семичленном цикле (схема 5) возникает некоторое структурное напряжение, которое понижает устойчивость комплекса. При

наличии двойной связи в цикле более устойчивыми являются комплексы с шестичленным циклом (Гринберг, 1971).

С помощью ИК-спектроскопии было обнаружено, что наряду с атомами кислорода карбоксильных и фенольных групп во взаимодействии с ионами металлов могут принимать участие атомы кислорода карбонильных групп (Piccolo, Stevenson, 1982). Но авторам не удалось установить, в какой степени связь $\text{Me}^{2+}\text{-OOC}$ (Me^{2+} - Cu^{2+} , Pb^{2+} и Ca^{2+}) является ионной или ковалентной.

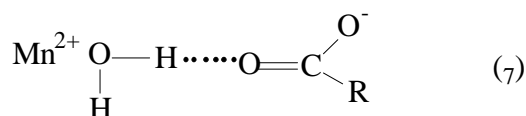
Характер связи Cu^{2+} - и Fe^{3+} -ионов с карбоксильными группами гуминовых кислот был специально исследован методом ИК-спектроскопии (Boyd *et al.*, 1981). Из трех возможных структур (б) выбор был сделан в пользу первой. Авторы указывают также на возможность формирования хелатного кольца за счет двух экваториальных связей между смежными COOH - и OH -фенольными группами.



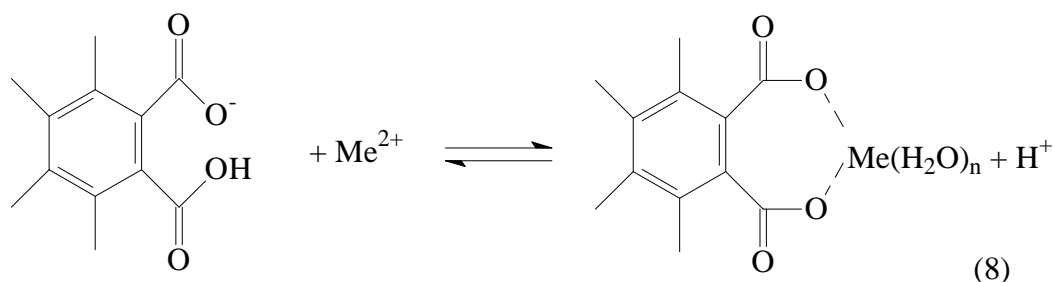
Adhikari, Harza (1976) с помощью метода ИК-спектроскопии и флуоресцентного анализа продуктов реакции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с гумусовыми кислотами обнаружили взаимодействие этих ионов с атомами азота в молекулах органических веществ. Происходило образование комплексов этих металлов с флуоресцентно-активными электроно-донорными группами H_2N - и OH -фенолов.

Vinkler *et al.* (1976) исследовали поглощение ИК-излучения в области 1600 см^{-1} (колебания COO -групп) соединений ряда металлов с гумусовыми кислотами. Смещение полосы в коротковолновую область $1615\text{-}1630\text{ см}^{-1}$, указывающее на образование преимущественно ковалентных связей, было характерно для соединений с участием Al^{3+} - и Cr^{3+} -ионов. Смещение полосы в длинноволновую область, свидетельствующее о том, что связь M-OOC преимущественно ионная, было характерно для соединений Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ и Ca^{2+} . Полосы поглощения комплексов переходных металлов с гумусовыми кислотами занимали промежуточное положение (область $1600\text{-}1615\text{ см}^{-1}$); в соответствии с величиной смещения полосы в коротковолновую область ионы

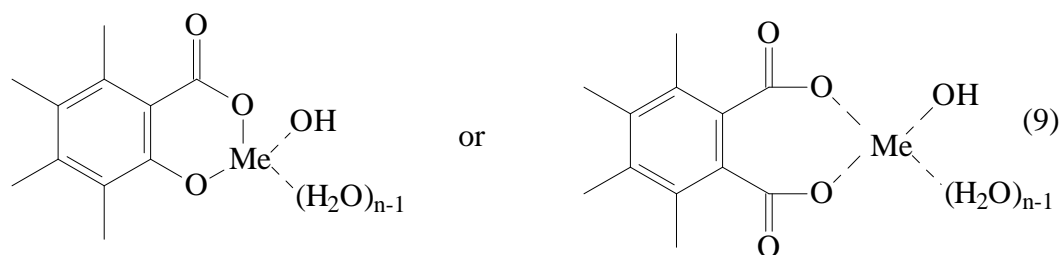
располагались в ряд: $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Для ионов Mn^{2+} наряду с образованием ионной связи Gamble et al. (1977) предполагают также существование водородных связей между функциональными группами ФК и гидратированным катионом.



Stevenson (1977), используя метод потенциометрического титрования, показал, что в связывании тяжелых металлов участвуют карбоксильные и фенолгидроксильные группы гуминовых кислот, и тип образующихся комплексов зависит от величины pH исследуемого раствора. Введение в раствор, содержащий ГК, ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ при значении pH ниже точки образования гидроксидов этих металлов ($\text{pH} < 6$) сопровождается изменением pH и реакция протекает по схеме:

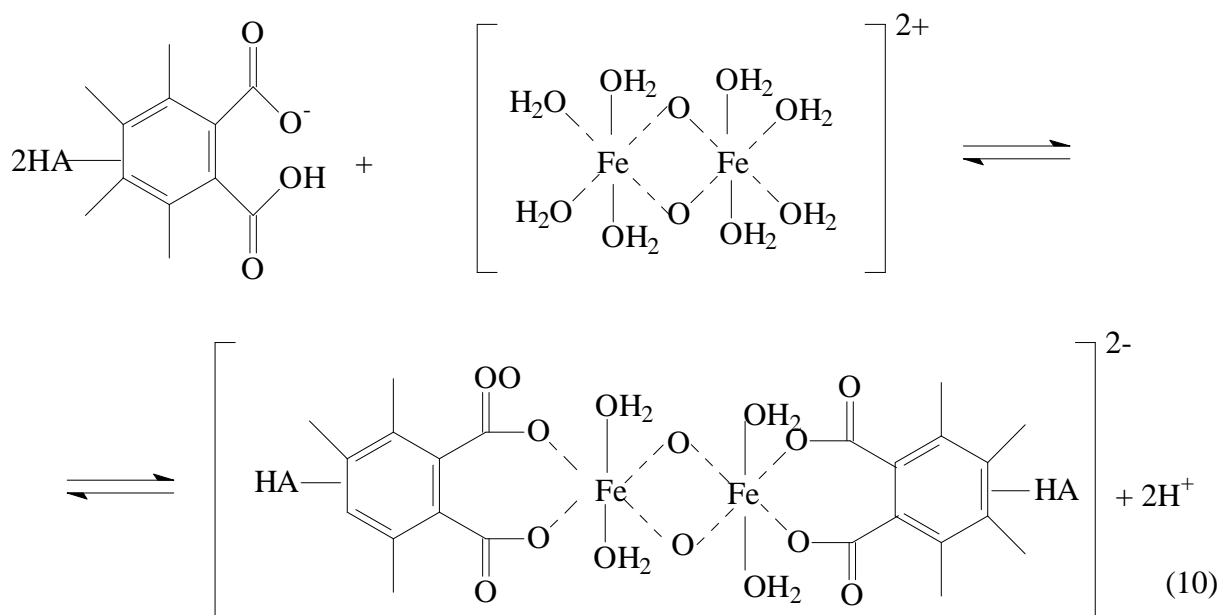


При увеличении pH ($\text{pH} > 7$) раствора и варьировании отношением $\text{Me}^{2+}/\text{ГК}$ дополнительное количество протонов может вытесняться из молекул H_2O , координированных центральным ионом металла с образованием комплексов следующего типа:



Аналогичный эффект может быть результатом лигандного обмена $\text{ГК-Me-(H}_2\text{O)}_n + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{ГК-Me-(H}_2\text{O)}_{n-1}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$. Потенциометрическое титрование систем $\text{ФК} - \text{Me}^{2+}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ и Zn^{2+}) гидроксидом натрия также показало образование гидроксокомплексов ФК-Me-OH при $\text{pH} = 7-8$, в которых ионы металлов связаны с ФК через карбоксильную группу (Adhicari *et al.*, 1972 а).

Возможность существования надмолекулярных структур для комплексов ГК-Fe(III) рассматривается в работах Орлова и др. (1977,1988):

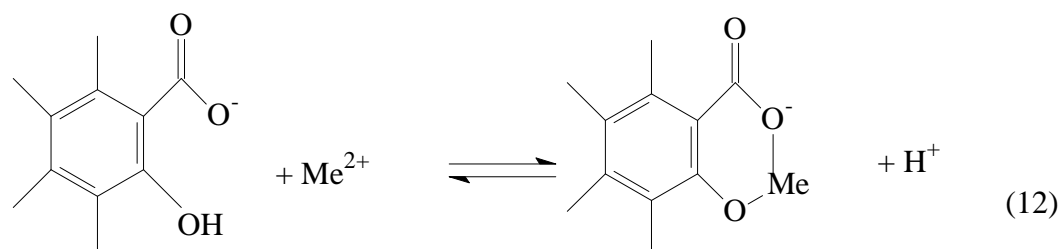
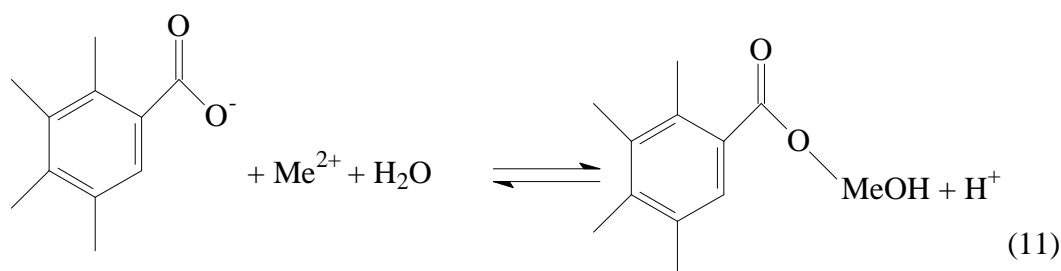


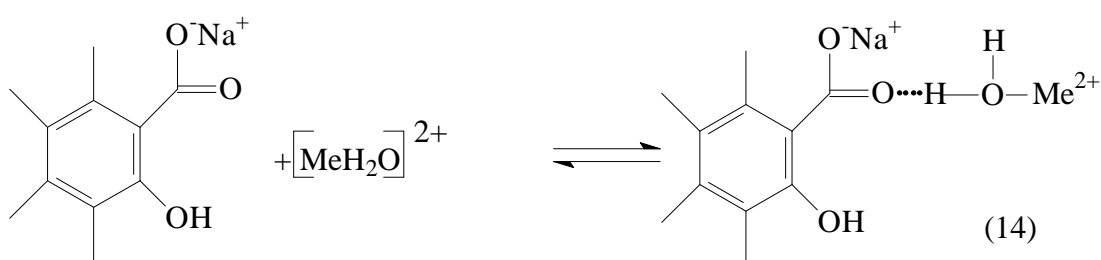
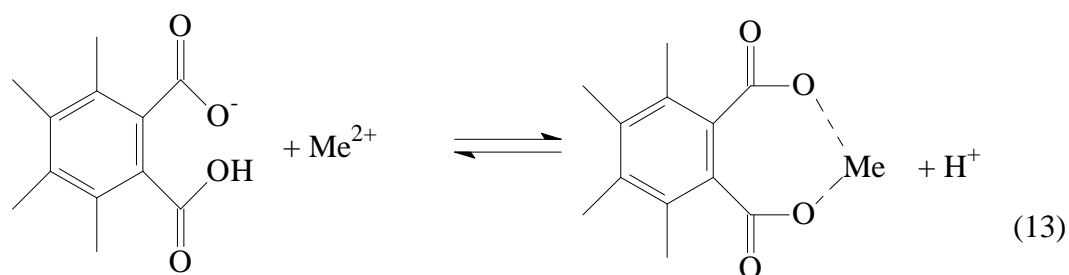
Комплексы, в которых в координационной сфере центрального иона присутствуют лиганды разного типа, относятся к типу смешанных. Помимо описанных выше смешанных комплексов с участием OH^- ионов и молекул ФК (или ГК) Levesque, Schnitzer (1967) установили существование смешанных Me-ФК-фосфатных комплексов. Комплексы типа Cu-ФК-L_2 (где L - глицин, цитрат-, тартрат-, салицилат-, фосфат-ионы) были исследованы Manning, Ramamurthy (1973).

Было показано, что в нейтральной и слабокислой среде смешанные комплексы преобладают над простыми вследствие их большей устойчивости. Schnitzer (1982) полагает, что относительно высокие концентрации ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} в некоторых почвенных растворах благоприятствуют образованию комплексов типа ФК-Cu-HCO_3 и ФК-Cu-SO_4 . По его мнению, смешанные комплексы играют значительную роль в транспорте металлов в почве, а связывание металлов в такие комплексы конкурирует с реакциями осаждения ионов металлов в виде гидроксидов, фосфатов, сульфатов и карбонатов.

Тип образующегося комплекса, который образует ион металла с гумусовыми кислотами и характер связей в нем являются функцией величины рН раствора. Так, при рН=7 в связывании ионов металла участвуют только карбоксильные группы, и возникающая связь носит ионный характер, а при рН=11,5 возникают более сложные структуры с участием карбоксильных и фенольных групп, со связями ионного и ковалентного типов (Tan, 1978). Тип образующегося соединения зависит также от концентрации ионов металла в растворе: при малых концентрациях ионы Cu^{2+} образуют с гумусовыми кислотами хелаты, а при высоких - соли (Bartoc et al., 1978).

Обобщая результаты исследований металл-гумусовых соединений с использованием перечисленных методов, Schnitzer (1982) дает (следующие схемы важнейших реакций (11, 12, 13, 14):



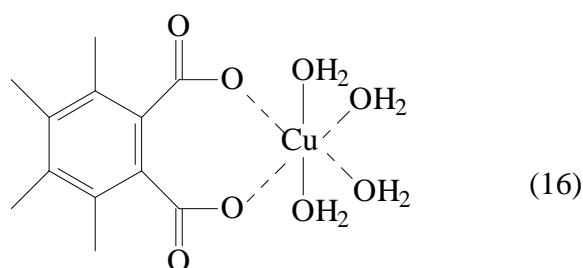
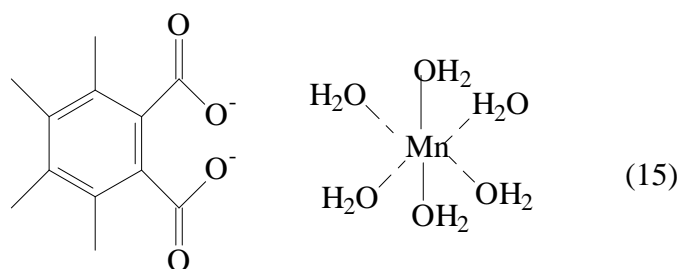


Реакция (12) характерна, по мнению автора, для ионов с высокой энергией гидратации, например Mn^{2+} . Вероятно, этот перечень реакций может быть дополнен схемами (8) и (9), предложенными Stevenson (1977).

Анализируя схемы реакций, предложенные Schnitzer (1982), можно отметить их некоторые явные недостатки. Так, все ионы $Me(II)$ и $Me(III)$ d-элементов могут существовать в растворах при $pH < 7$ в виде аквакомплексов с 6 или 4 молекулами H_2O в координационной сфере. Поэтому их реакции с ГК или ФК представляют собой реакции лигандного обмена, что должно отражаться в схемах реакций. Не нашел отражения и факт, установленный самим автором (Levesque, Schnitzer, 1967) и подтвержденный другими исследователями (Manning, Ramamurthy, 1973) - существование смешанных комплексов, когда в координационной сфере металла помимо молекул H_2O находятся лиганды нескольких типов. Не отражена также возможность взаимодействия ионов металла с атомами азота, входящими в состав молекул гумусовых кислот (Adhikari et al., 1976). Комплексы переходных металлов с азотсодержащими лигандами очень устойчивы, вероятно, могут играть значительную роль в связывании ионов металлов гумусовыми кислотами, несмотря на низкое содержание азота в их молекулах.

McBride (1978) и Bloom, McBride (1979), исследуя методами ЭСР и потенциометрического титрования сорбцию ионов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} и

Al^{3+} образцами торфа и препаратами гуминовых кислот, выделенных из торфа, обнаружили, что ионы металлов скапливаются вблизи карбоксильных групп органических веществ, но это не всегда сопровождается образованием соединений хелатного типа. Большинство ионов Me^{2+} при низких значениях pH сорбируется в виде аквакомплексов (внешнесферные комплексы), например $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ (13). Только для иона Cu^{2+} установлено, что он непосредственно координируется карбоксильными группами ГК, формируя комплексы внутрисферного типа (14), но определить характер связи в комплексе (ковалентный или ионный) авторам не удалось (схемы 15 и 16).



Образование внутрисферных комплексов Fe^{3+} и Mn^{2+} с молекулами фульвокислот было установлено также методом ЯМР (Gamble et al., 1977). С помощью метода ЭПР было показано, что в координационную сферу Cu^{2+} -иона помимо карбоксильных групп могут входить гидроксильные группы и атомы алифатического азота (Lakatos et al., 1976). Методом ЭСР показано образование хелатного цикла с двумя экваториальными связями за счет смежных карбоксильных или фенольных групп в комплексе Cu^{2+} -ГК (Boyd et al., 1981). Анализ результатов, полученных методами ЭПР и ЯМР позволил Schnitzer (1982) предположить существование внутрисферных комплексов с гумусовыми кислотами для ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и Cu^{2+} , в то время как ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} образуют внешнесферные комплексы.

Результаты, полученные Goodman, Cheshire (1976) следует выделить особо. Исследование с помощью ЭПР-спектроскопии комплексов Cu^{2+} с гуминовыми кислотами обнаружило наличие в молекулах ГК медь-

порфириновых комплексов. Устойчивые порфириновые структуры могут входить в состав молекул ГК целыми фрагментами. Их источником являются живые клетки растений и наличие Cu^{2+} (а также Ni^{2+} и V^{3+}) в молекулах гумусовых веществ в виде металл-порфириновых комплексов может быть унаследованным от живых организмов. От 0,21 до 22% общего содержания Cu(II) в ГК может находиться в этой форме. Найдено также, что гуминовые кислоты, выделенные из торфяников, способны связывать дополнительные количества Cu^{2+} -ионов в виде Cu -порфириновых комплексов, тогда как ГК, выделенные из окультуренных почв, такой способностью не обладают. Металл-порфириновые комплексы являются настолько устойчивыми, что могут быть обнаружены в породах докембрийского возраста (Колесников, Егоров, 1977).

Устойчивость металл-гумусовых комплексов. К настоящему времени выполнена большая серия экспериментальных работ по определению состава и устойчивости комплексов гумусовых веществ с ионами металлов. Найденные разными авторами величины констант устойчивости (эффективные или условные, концентрационные, но не термодинамические), колеблются. Это вызвано, с одной стороны, варьированием состава и строения молекул гумусовых веществ, а с другой - использованием различных экспериментальных методов (потенциометрическое титрование, ионообменный метод Шуберта, метод непрерывных вариаций Джоба), каждый из которых имеет собственные ограничения. Это может приводить к тому, что в зависимости от выбранных условий эксперимента будут получены различные результаты. Например, для комплексов Me(II)-ФК (Adhikari et al., 1972) при низком содержании металла получены ряды устойчивости $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ (pH 7) и $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn}$ (pH 8), а при высоком содержании металла: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$ (pH 6,8) и $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ (pH 8).

Так как основную роль в связывании ионов металла играют O- и N-содержащие функциональные группы гумусовых веществ, то можно сопоставить ряды устойчивости, полученные для комплексов Me(II)-ГК(ФК) , с известными рядами устойчивости комплексов Me^{2+} -ионов d-элементов с O- и N-содержащими монодентатными лигандами: 1) $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn}$ и $\text{Zn} < \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn}$ (Irving, Williams, 1953); 2) для комплексов с ковалентной связью: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg}$ и для комплексов с промежуточным типом связи: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}, \text{Co}, \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ca}$.

Рассматривая ряды устойчивости комплексов переходных металлов с гумусовыми кислотами, можно отметить, что в них, в большинстве случаев наблюдается последовательность, соответствующая ряду (Irving, Williams, 1953): $Zn > Cu > Ni > Co > Fe > Mn$. Отклонения вызваны, главным образом, меняющейся позицией Fe(II). Расширенный ряд Irving & Williams соблюдается менее строго, так как помимо Fe(II) меняется и позиция Pb(II), который в ряду констант устойчивости чаще всего располагается непосредственно за Cu(II). Достаточно хорошее совпадение рядов свидетельствует об образовании в реакции ионов Me^{2+} с гумусовыми кислотами соединений с донорно-акцепторными связями между ионами металлов и атомами кислорода и азота в лигандных группах ГК и ФК. Отклонения, наблюдаемые в ряду констант устойчивости комплексов Me(II)-ГК(ФК), от классической последовательности, могут быть обусловлены тем, что в большинстве случаев не учитывается ряд побочных факторов. Например, протекание в растворе конкурирующие протолитических реакций или образование смешанных комплексов, содержащих различные типы лигандов в координационной сфере (Schnitzer, 1982). В то же время ряд Irving, Williams был получен при сравнении устойчивости комплексов с одинаковой геометрией и лигандами.

С рядом Irving, Williams коррелирует последовательность связывания ионов металлов ГК, полученная Banerjee, Sengupta, (1977): $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$. Эти авторы обнаружили также, что способность гуминовых кислот к связыванию металлов возрастает с увеличением их молекулярной массы.

Величины порога коагуляции гуминовых кислот ионами различных элементов располагаются в ряд, соответствующий прочности образующихся комплексов, т.е. обратный ряду Irving, Williams (Khan, 1969): $Al^{3+} < Fe^{3+} \ll Cu^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+}$ (pH=7). Для сульфатов металлов был получен аналогичный ряд (Andrzejewski, Rosikiewicz, 1974): $Cr^{3+} < Cu^{2+} < Fe^{2+} < Mn^{2+}$. Различия в коагулирующей способности ионов связывают с изменением их ионных радиусов: $Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+}$.

В работе Д.С. Орлова (1990) приводится ряд сорбируемости катионов металлов гуминовыми кислотами: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} \gg Zn^{2+} > Co^{2+} \gg Mn^{2+}$, который совпадает с рядом по произведениям растворимости соответствующих гидроксидов: чем ниже произведение растворимости, тем большее количество металла сорбируется на ГК.

Таким образом, ГК участвуют в регулировании соотношения подвижных (доступных живым организмам) и неподвижных (недоступных живым организмам) форм тяжелых металлов, воздействуя тем самым на процессы биоаккумуляции и токсические эффекты ТМ (Варшал Г.М., 1994, Варшал Г.М. и др., 1993; Кабата-Пендиас, 1989; Корнилович и др., 2001; Линник, Набиванец, 1986; Rashid, 1985).

Факторы деструкции гумусового вещества. Выделяются несколько факторов деструкции и трансформации ГВ в природных водах: фотолитический, фотохимический, микробиологический, физический.

Несмотря на высокую термодинамическую устойчивость, гумусовые вещества могут трансформироваться под воздействием микроорганизмов. В работе (Буачидзе и др., 2004) был исследован процесс, протекающий при деструкции гуминовых кислот микроорганизмами. Измерялись рН и оптическая плотность систем "гумусовые кислоты + микроорганизмы" и "фульвокислоты + микроорганизмы". Было показано, что процесс деструкции более интенсивен в случае "фульвокислоты + микроорганизмы". Также исследования (Кыдралиева и др., 2003) показывают, что микроорганизмы играют определенную роль в трансформации гумусовых веществ.

Влияние излучения оптического диапазона (прежде всего ультрафиолетовая и видимая часть спектра) на ГВ велико. В работах И.В. Соколовой и др. (2003, 2004, 2005, 2007) изучен фотолиз гуминовых веществ в болотных водах и рассмотрены фотохимических реакции, индуцируемые в них ультрафиолетовым излучением, в том числе и в присутствии ксенобиотиков. Проведено сравнение между различными источниками возбуждения и различными длинами волн возбуждения. Исследовано фотостабилизирующее и фотосенсибилизирующее влияние гуминовых и фульвокислот, получена новая информация о поведении ксенобиотиков в присутствии гуминовых веществ. Изучена зависимость способности гуминовых кислот влиять на фотолиз от их регионального происхождения. Рассмотрена зависимость эффективности фотолиза от значений рН среды (Соколова, 2003).

По Алехин и др., 2010 при перемешивании растворов и фильтратов с высокими содержаниями ОВ оптическая плотность (цветность) проб может уменьшаться на 10-15%. Очевидно, что разведение и встряхивание также могут влиять на структуру ассоциатов гуминовых веществ. Растворенные вещества

типа ГК ведут себя как жесткие сферические коллоиды при высокой кислотности и больше напоминают линейные коллоиды при более низкой кислотности (Hautala K. et al., 2000).

Методы исследования ГВ. Гуминовые вещества отличаются своей неоднородностью и сложностью состава, методы их изучения постоянно совершенствуются, и исследователи, как правило, используют несколько методов в тандеме, чтобы получить более полное понимание структуры и свойств ГВ. Кроме того, поскольку концентрации ГК и ФК в природных водах достаточно низкие, то требуются эффективные методы с высокой чувствительностью (Wuilloud et al., 1996). Этой проблеме посвящено огромное количество работ. Почти каждый доступный метод был использован химиками-аналитиками в попытке разгадать весь комплекс свойств и поведения гуминовых веществ (Gaffney et al., 1996), и еще нет ни одного аналитического метода или комбинации методов, которые могут предоставить данные для полной характеристики структуры гуминовых веществ. Наиболее подробно методы анализа ОВ изложены в обзорных статьях (Jones, Bryan, 1998, Mc Donald et al., 2004, Линник и др., 2006, Matilainen et al., 2011).

Основной метод, которым выделяют гуминовые вещества, — щелочная экстракция растворами аммиака или гидроксидами калия или натрия. Такая обработка переводит их в водорастворимые соли — гуматы калия или натрия, обладающие высокой биологической активностью (Перминова, 2008). Особо следует отметить, что традиционные методы препаративного разделения на растворимые только в щелочных растворах ГК, растворимые во всем интервале значений рН ФК и выделение гиматомелановой группы, растворимой в спирте, несомненно искажает естественное ММР в природном ОВ гуминовой природы.

Разделение РОВ на его гуминовые и не гуминовые компоненты достигается процедурами жидкой экстракции (Zavarzina et al., 2002), методами адсорбции и использованием гранулированного активированного угля (Wuilloud et al., 1996). Однако, наиболее часто применяется процедура изоляции и извлечения гуминовых веществ адсорбцией на неионных или ионно-обменных смолах. Традиционно, изоляция гуминовых веществ связана с использованием Amberlite® XAD-8 смолы (Janos, 2003). В кислой среде все органические кислоты полностью протонированы, неионны, и могут адсорбироваться на поверхности смолы. Органические кислоты затем десорбируются со смолы

щелочным раствором (как правило, 0,1 М гидроксида натрия). Эти органические кислоты называются "гуминовыми веществами" или "гидрофобными кислотами". Далее фракционирование органических кислот осуществляется в соответствии с различиями в их гидрофильных и гидрофобных свойствах (Leenheer, 1981).

Диализ. Диализ был продемонстрирован как полезный метод для изучения взаимодействия металлов с ГВ (Tipping et al., 1988, Truitt, Weber, 1982, Backes, Tipping, 1987, Shin et al., 1996, Vasyukova et al., 2010). Многие металлы были изучены: Cu (Truitt, Weber, 1982); Cd (Truitt, Weber, 1982); Eu (Shin et al., 1996); метил-ртуть (Hintelmann et al., 1997); Al (Tipping et al., 1988, Backes, Tipping, 1987); Co (van Loon et al., 1992, Glaus et al., 1995); UO_2^{2+} (Glaus et al., 1995). Дистиллированная вода помещается внутрь диализного мешка, который в свою очередь помещается в водоем в варианте диализа *in situ*. Поры в мембране позволяют малым молекулам, таким как ионы металлов и мелкие неорганические комплексы проходить через мембрану, в то время ГВ и, самое главное, комплексы Ме-гумат, остаются за пределами диализата (Pokrovsky et al., 2005, Vasyukova et al., 2010, Алехин и др., 2010, 2011). Результаты диализных экспериментов согласуются с такими методами, как ионселективные электроды (Truitt, Weber, 1982). Однако, есть несколько проблем, связанных с методом диализа: требуется значительное количество времени для достижения равновесия через мембрану (Tipping et al., 1988); низкомолекулярные ГК и ФК могут просочиться через мембрану (Tipping et al., 1988, Truitt, Weber, 1982). Для некоторых металлов, сорбция на поверхности мембраны также может привести к искажению результатов (Tipping et al., 1988). Более важной причиной искажения результатов при определении валовой концентрации РОВ методом каталитического сжигания является контаминация диализата недостаточно полимеризованной частью ОВ диализной мембраны, целлюлозной или другой органической природы. Это, вероятно, является причиной, по которой диализ редко используется в изучении органо-металлических комплексов гуминовой природы. В наших работах (Алехин и др., 2010, 2011) мы используем сочетание каталитического сжигания РОВ при определении валового $C_{орг.}$ с определением цветности (оптической плотности в видимом диапазоне длин волн (Варшал и др., 1972)), т.к. РОВ негуминовой природы оптически не активно (РОВ целлюлозной природы, низкомолекулярные карбоновые кислоты).

Метод мембранной фильтрации и ультрафильтрации. Для разделения истинно растворенных, ультраколлоидных форм металлов, взвешенных и коллоидных частиц природных вод в последние годы все чаще используют метод мембранной фильтрации и ультрафильтрации (Линник и др., 2006, Pokrovsky et al., 2005, Vasyukova et al., 2010). Безусловно, разделение форм металлов на взвешенные, коллоидные и растворенные считается достаточно условным, поскольку четко их разграничить практически невозможно, особенно это касается ультраколлоидных и растворенных форм. Общепринято (Линник, Набиванец, 1986, Forstner, Wittmann, 1983, Florence, Batley, 1980), что фильтрование проб через мембранные фильтры с диаметром пор 0,40–0,45 мкм обеспечивает лишь отделение конвенционально растворенных форм металлов от коллоидных и взвешенных. Для разделения комплексных соединений металлов с ОВ различной молекулярной массы используют метод мембранной ультрафильтрации, в ходе которой из раствора отфильтровываются макромолекулы определенного размера (Брок, 1987). Используют мембраны на основе целлюлозы, поливинилиденфторида, полиакрилонитрила и полисульфона с размером пор 1–14 нм. Их основной характеристикой является способность задерживать молекулы определенного размера, выражением которой является номинальная отсекаемая молекулярная масса (НОММ). Величина НОММ означает, что 90% незаряженных молекул сферической формы данной молекулярной массы будут задержаны на фильтре. В ходе фракционирования органических веществ и их комплексов с металлами пробы природной воды последовательно пропускают через ультрафильтры с различной величиной НОММ (Tanizaki et al, 1985, Burba et al., 1995, Aster et al., 1996, Rocha et al., 2000), находящейся в пределах 0,5–100 кДа. Несмотря на относительную простоту метода, его применение не лишено определенных недостатков. Так, вытянутые в длину незаряженные молекулы могут проникать через мембрану, НОММ которой меньше, чем молекулярная масса исследуемых веществ, в то время как молекулы, молекулярная масса которых ниже НОММ, но имеющие сферическую форму, могут ею задерживаться (Брок, 1987). Это явление может быть причиной не совсем корректной оценки молекулярной массы комплексов металлов с органическими веществами, например гумусовыми (Nifant'eva et al., 1999), форма макромолекул которых зависит от многих факторов и при определенных условиях может отличаться от сферической (Hong, Elimelech,

1997). Возможно также протекание процессов ассоциации ГК и ФК с целлюлозой мембранного материала.

Характеристика мембран

Трековые мембраны – тонкие полимерные пленки (толщиной 10-20 мкм) из лавсана или других полимеров, которые облучаются «на прострел» потоком высокоэнергетичных тяжелых ионов (аргоном, криптоном, ксеноном) на ускорителях (циклотронах, тандем-генераторах) или в специальной установке на ядерном реакторе. Каждый ион вдоль своей траектории повреждает полимерные молекулы, оставляя скрытый след – трек (отсюда и название мембран - «трековые»). Если облученную пленку затем засветить УФ светом и подвергнуть травлению в щелочи при заданной температуре, в ней по каждому треку образуется сквозное отверстие – пора цилиндрической формы, диаметр которой пропорционален времени травления и может изменяться от сотых долей микрона до нескольких микрон (для сравнения: толщина человеческого волоса – 50 микрон). Диаметры всех пор оказываются совершенно одинаковыми. При облучении пленки используются высокоинтенсивные потоки тяжелых ионов и в зависимости от требуемого размера пор их плотность на мембране составляет от сотен тысяч до нескольких миллиардов на 1 см^2 .

У трековых мембран все поры являются «калиброванными». Ни один другой материал для микрофльтрации не обладает таким свойством. По существу для трековых мембран характерен ситовый механизм задержания микрочастиц. Именно поэтому трековые мембраны используются в качестве эталонного теста при определении селективности других типов фильтров. Трековые мембраны характеризуются исключительно малой дисперсией пор по размерам (5 - 10 %), высокой селективностью и производительностью, имеют низкую адсорбционную способность по отношению к вирусам, клеткам, биополимерам, практически не содержат компонент, способных мигрировать в фильтрат. Размер пор можно варьировать от 0,03 до 5 мкм при плотности пор от 10^{10} до 10^5 см^{-2} . Процесс фильтрационного отделения протекает на поверхности трековой мембраны, и размеры пор меняются в процессе эксплуатации лишь при их забивании осадком (www.fitrem.ru).

Нейлоновые мембраны имеют широкий спектр химической совместимости, естественно гидрофильные, могут быть использованы для фильтрации водных проб и для большинства растворов, изготовлены с

использованием процесса пропитки, что исключает растрескивание мембраны, просачивание раствора, нарушения и искажения (www.osmonics.com).

Килодальтонные фильтры (обратноосмотические мембраны) по основному назначению используются для концентрирования или обессоливания разбавленных растворов, изготовлены из регенерированной целлюлозы. Они гидрофильны, имеют отрицательный заряд поверхности, как правило, двухслойны и обладают плотной микроструктурой только в задерживающем слое, т.е. ассиметричны. Они обеспечивают минимально возможную адсорбцию белков, ДНК и других макромолекул, в том числе ГК, имеющих также отрицательный заряд (www.millipore.com). Концентрирование и обессоливание при обратноосмотических процессах обозначается общим термином «обратноосмотическая задержка», и это явление задержки не соответствует разделению на размерные фракции при фильтровании.

Выводы к главе:

Анализ литературы, посвященной взаимодействию растворенных в почвенных и поверхностных водах гуминовых веществ с ионами металлов показывает, что: 1) имеется большой объем информации о строении и устойчивости комплексов металлов с ГВ, полученный в результате лабораторных экспериментов; 2) данные, полученные в полевых условиях, описывают статистическую картину распределения форм металлов в природных водах; 3) практически отсутствуют данные о процессах трансформации ММР ГК и различных форм металлов в процессе переноса из почв в ручьи (реки) и, далее, в замыкающие водоемы; 4) при анализе устойчивости ассоциатов ГК практически не используются термодинамические подходы, поэтому константы ассоциации ГК с Me отображаются лишь в форме рядов устойчивости без указания термодинамических свойств самих комплексов; 5) ввиду неоднородности и переменности состава ГВ в настоящее время для анализа и выделения размерных фракций сочетают несколько методов, однако нет еще ни одного аналитического метода или комбинации методов, которые могут предоставить данные для полной характеристики особенностей молекулярно-массового распределения, структуры и свойств гуминовых веществ.

ГЛАВА 2. Характеристика районов исследования

Для успешного решения комплекса поставленных задач ключевым являлся выбор эталонных объектов. Они должны были отвечать следующим консервативным требованиям: 1. Площадь водосборного бассейна должна быть сопоставима с площадью озера депонированных вод при неразветвленной и короткой сети питающих потоков (малых рек и ручьев). 2. Система питающих болот, коротких рек и ручьев и принимающего озера должна быть гидрологически и гидрохимически достаточно автономной с незначительными вариациями сезонного уровня вод озера. 3. Водосборный бассейн должен характеризоваться устойчивой водообильностью болот и влажностью почв. 4. В региональном плане объект должен быть достаточно удален от источников сосредоточенного техногенного загрязнения. 5. Климатически районы сравниваемых объектов должны характеризоваться стационарно избыточной влажностью почв.

Этим требованиям отвечают многие объекты вплоть до арктической зоны России, но в разной степени. Дополнительным требованием являлось условие литохимической однородности подстилающего субстрата и типового однообразия почв сравниваемых водосборных бассейнов. Только при выполнении этих условий можно постулировать относительную стационарность системы, т.е. объективно исследовать устойчивые закономерности трансформации форм миграции в системе болото–река–озеро. Необходимо подчеркнуть, что почвенные растворы, воды болот и торфяников, вместе с особенностями процессов в водах рек и озер редко изучаются комплексно в рамках единой программы исследования, в отличие от большого количества работ, посвященных исследованию процессов в зоне смешения река–море. Мы полагаем, что комплексный подход позволяет выйти на новый уровень понимания процессов водной миграции в водах этих климатических зон, а также обосновать механизмы и балансы поступлений и выведений широкого круга химических элементов для подобных автономных систем.

Для решения поставленных задач было выбрано 2 района исследования: *А* – Северная Карелия и *Б* – Владимирская Мещёра (рис. 2).

В Северной Карелии объектами исследования стали водосборный бассейн реки Палойоки, ручья Восточный и озера Ципринги.

В Центральной части России объекты исследования находятся в пределах водосборного бассейна реки Сеньги.

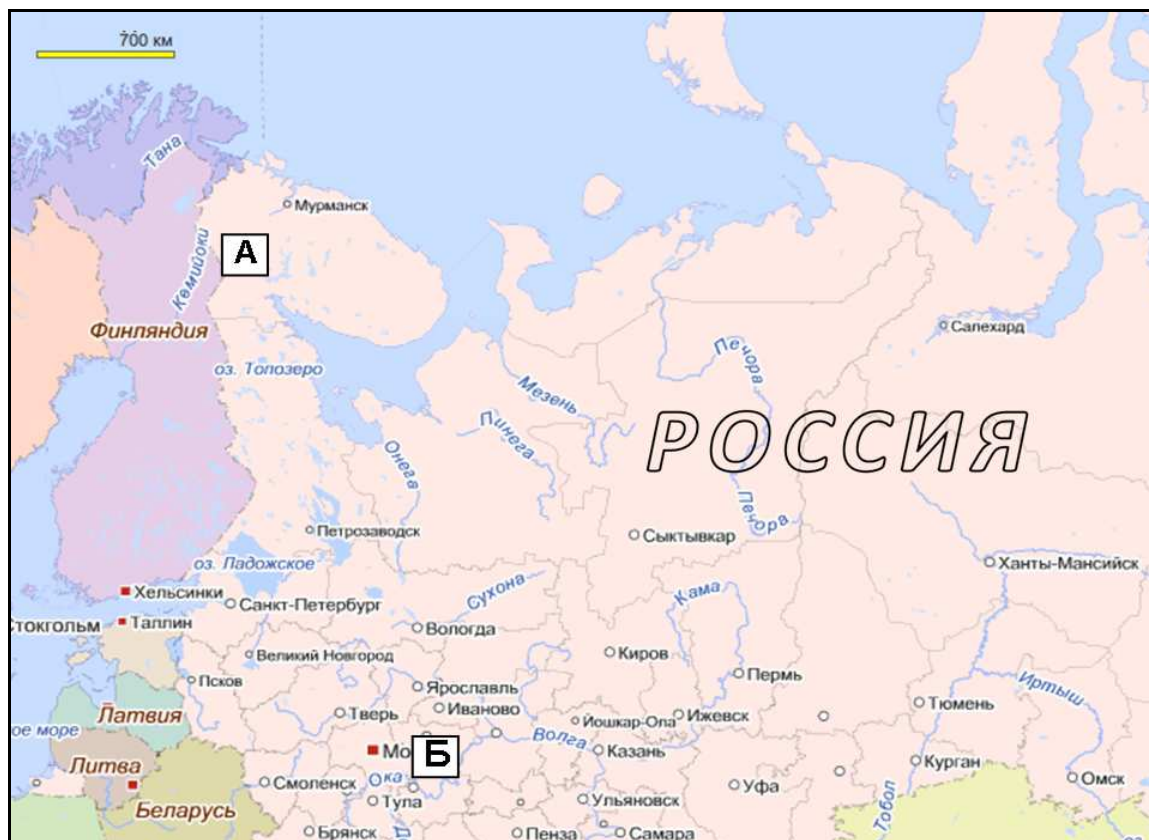


Рис. 2. Общая карта с указанием районов исследования (А – Северная Карелия; Б – Владимирская Мещёра)

При выборе объектов исследования и сравнения мы учитывали подобие литохимического состава почвенного субстрата флювиогляциальных отложений Q_{IV} , принесенных ледниками из Фенноскандии, и однотипность хвойных лесов. Принципиальные различия заключались лишь в разнице климатических условий и гидрологических режимов при сходстве типа питания болотными водами.

СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ

Физико-географическая характеристика района

Орогидрография

Объектами Северного района исследования являются малые реки, озера и ручьи Северной Карелии ($N 66^\circ$, $E 30^\circ$) на территории и вблизи национального

парка Паанаярви, который был образован на северо-западном берегу Кумского водохранилища в 1991 г.

Река Палойоки берет свое начало из озера Киваккалампи, огибает скальный массив Кивакки с юга и впадает в озеро Пяозеро. Палойоки отличается быстрым течением, ее длина около 9 км при превышении 155 м. Состав подстилающих пород водосборного бассейна – микропегматитовые граниты, граносиениты, сиениты, сиенит-диориты нижнего протерозоя, биотитовые гранитогнейсы и подчиненные им биотиты, биотит-амфиболиты и амфиболитовые гнейсы и амфиболиты нижнего архея и четвертичные ледниковые отложения (приложение 1, рис. 3).

Ручей Восточный, протяженностью около 1 км, имеет водосборный бассейн площадью 0,95 км² при превышении 50 м, течет с запада на восток и впадает в оз. Ципринга. Подстилающие породы – амфиболитовые габброиды Олангской группы интрузивов нижнего протерозоя (приложение 1, рис. 3).

Озера Ципринга и Пяозеро входят в систему Кумского водохранилища, образованного в 1966 г. при строительстве Кумской ГЭС на реках Кума, Софьянга и Кундозерка в Лоухском районе. В результате этого уровень оз. Топозеро поднялся незначительно, оз. Пяозеро – на 9 м, оз. Кундозеро – на 12 м. При этом были затоплены прибрежные массивы леса, которые не были вырублены. По условиям водного питания эти олиготрофные озера по-прежнему относятся к первой категории чистоты, что позволяет пить сырую воду без всякой обработки.

Находящийся на этой территории национальный парк Паанаярви расположен на водоразделе Белого и Балтийского морей. По гидрологическому районированию система Оуланкайоки–Паанаярви–Оланга–Пяозеро относится к избыточно-влажной зоне Северной Карелии. Воды занимают значительную часть территории парка. Преобладающее число водоемов – многочисленные озера, хорошо развитая сеть рек и ручьев, выходы подземных вод – носит горный характер. Относительно ровные речные участки, на которых находятся озера или болота, сменяются порожистыми, а в местах сосредоточенного падения – водопадами. Основу гидрографической сети составляют проточное озеро Паанаярви и озерно-речные системы его притоков, а также реки Оланга и Нурис, впадающие в озеро Пяозеро.

Самое большое естественное озеро района – Паанаярви, длиной 23,5 км, шириной 1-1,5 км и глубиной до 128 м, расположенное в крупной разломной депрессии, находится на периферии полигона наших исследований. Оно вытянуто с востока на запад и делит территорию парка на две почти равные части – северную и южную.

В малых и средних озерах вода летом прогревается до 22-25°C. Вода мягкая, очень слабо минерализованная, зачастую имеет коричневый оттенок, который придают ей болотные воды, приносимые реками.

Наличие большого количества болот обусловлено характером рельефа и климатическими особенностями. Преобладают небольшие по площади болота от 3-5 до 30-50 га. При болотном районировании Карелии здесь выделен особый район, характеризующийся заболоченностью 10-20% и господством травяногипновых эвтрофных болот и грядово-мочажинных болот типа аапа. На крутых склонах формируются своеобразные “висячие болота”.

По характеру питания карельские реки принадлежат к смешанному типу, получая воду за счет дождей, болотных и грунтовых вод, таяния снегов. Вскрываются реки раньше, чем связанные с ними озера, а на порожистых участках некоторые реки не замерзают вовсе. Средние даты начала половодья в Северной Карелии 25 апреля - 5 мая. Июньские расходы воды уже вдвое ниже майских. В июле-августе устанавливается более или менее устойчивый низкий уровень. Замерзают реки в ноябре-декабре. Следует отметить, что высокая озерность и заболоченность речных бассейнов выравнивает их сток. Естественные колебания уровня воды в этих реках не превышают 1,5-2 м.

Водность водотоков – расход воды в м³/сек, проходящий через ее поперечное сечение, определяется площадью водосбора и модулем стока, показывающим количество воды, собираемой с 1 км² бассейна. Среднегодовой модуль стока в Карелии равен 10,2 л/с, среднелетний – 12,4 л/с с км².

Большая часть района по устройству поверхности представляет собой холмистую равнину с высотами до 200 м. Вдоль побережья Белого моря широкой полосой тянется Прибеломорская низменность, где высоты не превосходят 100 м над уровнем моря. В западной части, на границе с Финляндией, располагается моренная гряда Маанселькя, она представляет собой водораздел между бассейнами Балтийского и Белого морей.

Наш район исследования расположен в наиболее возвышенной части территории Карелии, в центральной части Маанселькя – Западно-Карельского ландшафта денудационно-тектонических возвышенностей, плато и гряд со средними высотами 300-400 м с отдельными изолированными массивами (тунтури).

Климат

Климат района, где расположен Национальный парк – умеренно-холодный, переходный от морского к континентальному. В течение всего года господствуют воздушные массы, поступающие из Северной Атлантики, т.е. морской воздух с умеренной температурой, что обуславливает активную циклоническую деятельность. Вторжение морских воздушных масс из Арктики более характерно для летних месяцев, что вызывает резкое, длительное похолодание. Преобладающее направление ветра зимой – юго-западное, летом – северо-восточное.

Исследуемый район характеризуется продолжительной и суровой зимой, коротким безморозным периодом. Среднегодовая температура приближается к 0°C, а количество осадков составляет 450-550 мм. Самое теплое время – июль (средняя T = +15°C), самое холодное - январь-февраль (средняя T = -13°C). Зимой температура нередко падает ниже -45°C, а летом поднимается до +35°C. Средняя высота снежного покрова около 70-80 см, но часто больше метра. Территория находится под влиянием ветви Гольфстрима, без него климат был бы намного суровее. По всей территории из-за большой пересеченности местности, резко различаются микроклиматические условия. В долине реки Оуланка немного теплее. Летом на солнце намного больше нагреваются южные склоны. В глубоких и защищенных от ветров долинах намного теплее, чем на горных вершинах. Всегда прохладно и сыро в глубоких закрытых от солнца расщелинах. Зимой намного холоднее в долинах, куда с гор стекается холодный воздух.

Почвы, растительность

Почвенный покров региона очень молод. На выступах коренных пород и крутых склонах, лишенных рыхлых отложений, он нередко отсутствует. Малые тепловые ресурсы в сочетании с высокой влажностью обуславливают медленную гумификацию и минерализацию растительных остатков. Поэтому

накапливается довольно много органического вещества в виде торфянистых горизонтов, а на лучше дренированных участках – в виде грубого гумуса. Господствующими почвами здесь являются подзолы иллювиально-гумусовые и иллювиально-железисто-гумусовые. Все разновидности подзолов имеют сильноокислую реакцию, низкую насыщенность верхних горизонтов основаниями.

В современном растительном покрове преобладают хвойные леса. Основные хвойные породы – сосна обыкновенная и ель обыкновенная. Из лиственных распространены береза пушистая, береза бородавчатая, осина, ольха клейкая. На равнинах, понижениях, болотах повсеместно встречаются сосняки сфагновые с разреженным низкорослым, тонкоствольным лесом. Редкий подлесок составляют рябина, можжевельник. В кустарничковом ярусе преобладает черника и брусника (на более сухих почвах), нижний представлен зелеными мхами. Травянистых растений мало. На бедных почвах вершин и склонов скал и песчаных озов распространены лишайниковые сосняки (беломошники). Надпочвенный покров составляют лишайники: ягель, зеленые мхи, вереск, толокнянка, брусника. Своеобразна растительность скал. Они, как правило, покрыты пятнами корковых лишайников черными, серыми, желтыми, красными, коричневыми. Местами на скалах растут листоватые и кустистые лишайники, мхи. В понижениях, выбоинах, трещинах можно увидеть скальные папоротники и цветковые растения.

Геологическая характеристика

Территория парка располагается в пределах паанаярвской палеосейсмо-тектонической структуры со следами древних интенсивных землетрясений. На морфологический облик земной поверхности преобладающее влияние оказали складчатые и разрывные структуры кристаллического фундамента. Особый интерес представляет котловина оз. Паанаярви, относящаяся к структурно-денудационному типу рельефа. Котловина представляет собой узкий раздвиг, который частично заполнен водами озера и врезается в докембрийский фундамент более чем на 500 м, имея ширину всего около 1 км.

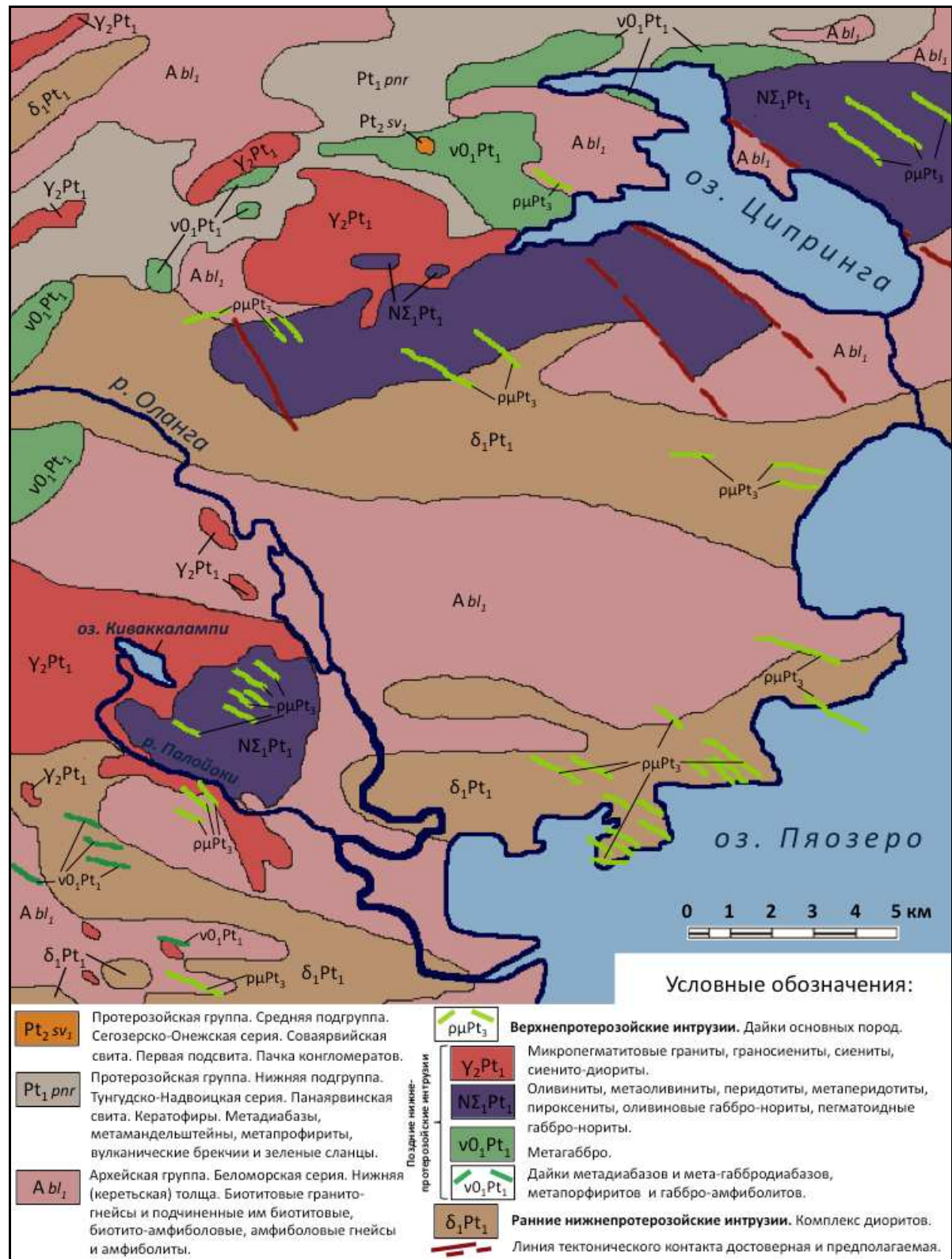


Рис. 3. Геологическая карта района исследования Северной Карелии.
Источник – геологическая карта СССР, 1:200 000, Q-36-ХІІІ, 1959

По орографическому районированию территория парка относится к Северному возвышенному району, который в свою очередь относится к низкогорью и характеризуется вертикальной зональностью, наивысшими для Карелии отметками земной поверхности: г. Лунас – 495,4 м, г. Кивакка – 499,5 м, г. Мянтутунтури – 550,1 м, и достопримечательность парка г. Нуорунен – 576,7 м – самая высокая гора во всей Карелии и более северных территорий (всего на территории парка расположены 10 наивысших вершин Карелии). Другая особенность рельефа – значительная его расчлененность.

Ледниковая морфоскульптура парка является самой молодой в Карелии и имеет своеобразный мозаичный рисунок. Территория парка покоится на древнем докембрийском кристаллическом фундаменте. Рыхлые четвертичные отложения ложатся прямо на отшлифованную ледником поверхность разновозрастных докембрийских пород.

Геологические образования четвертичного периода представлены главным образом осадками, сформировавшимися около 9,5–10,2 тыс. лет назад. Кроме отложений ледникового комплекса, представленных моренами, флювиогляциальными, озерно-ледниковыми осадками, на территории парка встречаются и более молодые отложения – биогенные, аллювиальные, коллювиальные, золовые, сформировавшиеся после отступления материкового льда.

ВЛАДИМИРСКАЯ МЕЩЁРА

Физико-географическая характеристика района

Орогидрография

Мещерская низменность – типичное и одно из самых крупных полесий Русской равнины. Северной границей Мещеры является река Клязьма, западной – р. Москва, южной – р. Ока и восточной – Окско-Цнинский вал.

Большая часть площади Мещеры имеет уплощенную, сильно заболоченную поверхность, у р. Клязьма эта поверхность террасирована. Средние абсолютные отметки поверхности лежат в пределах 100-140 м.

Долина р. Клязьма неясно выражена в рельефе. Русло реки умеренно извилистое с преобладающей шириной 50-80 м. Ширина высокой поймы

варьирует в пределах 0,8-3,0 км. Поверхность поймы слабоволнистая, с многочисленными старицами и заболоченными с кочковатым микрорельефом понижениями. Очень характерной особенностью являются старичные озера у тылового шва и в центральных частях поймы (Ростовец, Ершевик, Богдарненское, Романиха, Чащинское и др.) В естественном состоянии пойма занята широколиственными (дуб с черемуховым подлеском) лесами или лугами. В прирусловой части поймы зарастает ивняком. Высокая пойма р. Клязьма находится вблизи верхнего уровня затопления, т.е. переживает этап своего превращения в террасу. Величина весеннего паводкового наилка на участке Дрезна – Петушки в отдельные годы достигает 1,8-2,2 м. В целом из-за очень малых уклонов р. Клязьма и ее правых притоков величина твердого стока очень мала и составляет 2 т/км при мутности 50-150 мг/дм³.

По характеру питания р. Клязьма относится к типичным равнинным рекам Европейской части России. Глубина реки 1,5–2,5 м, на отдельных участках до 7 м, скорость течения составляет 0,3–0,6 м/с. С 1937 г. в верховьях сток реки зарегулирован Клязьминским водохранилищем. Источником питания являются атмосферные осадки и грунтовые воды. Весной основное питание идет за счет талых вод, в летне-осенний период - за счет дождей, в зимнее время питание реки заметно снижается. С неравномерностью питания связаны колебания уровня реки. В весеннее время он поднимается на 2,0–3,5 м и происходит затопление всей поймы. Летняя межень (вторая половина августа) ниже зимней, что указывает на устойчивое питание реки зимой подземными водами.

В пределах Мещерской низменности многочисленны озера. Самые большие из них имеют площадь зеркала до 25 км². Остальные озера невелики по своим размерам. Сведения о режиме озер отсутствуют, но амплитуда колебаний уровня меньше, чем в реках (0,8–1,5 м). В озерах и реках происходит современное осадконакопление, о чем свидетельствуют значительные толщи ила и торфов.

Около 35% территории Мещерской низменности заняты болотами, трудно- или совсем непроходимыми. Расположены они в пониженных участках рельефа в долинах рек и на низких (с абсолютными отметками до 125 м) водоразделах. Почти всюду поверхность болот на 50-60% залесена.

Климат

Район работ относится к поясу умеренно континентального климата с довольно холодной продолжительной зимой с устойчивым снежным покровом и сравнительно теплым влажным летом при четко выраженных сезонах года. Ниже дается характеристика некоторых климатических элементов за период 1974-1983 гг. по данным метеостанции г. Петушки.

Среднегодовая температура воздуха равна 4,4°C. Наиболее холодным месяцем является январь (-10,1°C), самым теплым – июль (18,2°C).

По многолетним данным среднегодовая температура поверхности равна 4,8°C, амплитуда годовых колебаний температуры - 33,9°C. Так же, как и для воздуха, наиболее холодным месяцем является январь (-11°C), самым теплым - июль (21°C). Безморозный период длится с 20 мая по 20 сентября.

Атмосферные осадки на территории области по временам года и по месяцам распределены неравномерно. Сумма осадков за год составляет 700 мм. Около 55% (390 мм) осадков выпадает в теплый период года, максимальное количество осадков приходится на июль.

Средняя дата образования устойчивого снежного покрова 24 ноября, разрушение – 6 апреля. Продолжительность периода с устойчивым снежным покровом в среднем многолетнем составляет 140-150 дней. Средняя высота снежного покрова составляет 44 см, наибольшая за зиму – 68 см.

Ветровой режим характеризуется преобладанием западных, северо-западных и северных ветров в теплый период (май-сентябрь) и юго-западных и южных в холодный период. Средние наименьшие скорости ветра за июль составляют 2,9 м/с, средние наибольшие за январь – 4,5 м/с.

Почвы, растительность

Мещерская низменность относится к южной части лесной зоны, характеризующейся смешанными хвойными и лиственными лесами. Кроме лесной растительности широко распространена болотная и луговая.

В пределах первой надпойменной террасы развита лесная растительность. На удаленных от поймы участках широко распространены сосновые и еловые леса. Сосновый бор занимает преимущественно повышенные и ровные участки рельефа, относительно сухие и сложенные песчаными и супесчаными отложениями.

Более половины площади болот Мещеры занимают низменные болота, заросшие березовым, осиновым и ольховым лесом. Торф на таких болотах низкого качества: осоково-топяной, топяно-лесной со степенью разложения 20-30% и зольностью 8-16%.

Вблизи тыловой части первой террасы произрастают смешанные леса: береза, ольха, осина, реже дуб и липа. В подлеске также встречается липа, среди кустарников – калина. Из травянистых растений преобладают осока, перловник, ландыш. Здесь довольно часто встречаются болотные виды растительности: ольховая, березово-осоковая, ивовая, злаково-осоковая, осоковая, сфагново-осоковая.

Высокая пойма р. Клязьма покрыта луговой растительностью. Пойменные луга характеризуются развитием щучковых, щучково-белоусовых, полевице-щучковых, полевице-мелкоосоковых ассоциаций. В пониженных обводненных участках развита болотная растительность, преимущественно осоковая, с ольховым и ивовым кустарником.

Субстратом почв являются чаще всего зандровые пески, неоднократно перемытые и перевеянные за геологическую историю. Почвы в основном дерново-подзолистые, подзолисто-глеевые и подзолистые. Все почвы имеют кислую реакцию, очень малое содержание гумуса – 1-2% и менее, в связи с чем характеризуются весьма низким плодородием и низкой адсорбционной емкостью.

Геологическая характеристика

Мещерская низменность приурочена к юго-восточной части Московской синеклизы – одной из самых крупных отрицательных структур Русской платформы. В разрезе структуры выделяются два резко отличных друг от друга структурных этажа.

Нижний (кристаллический фундамент платформы) структурный этаж залегает на глубинах 1300-1600 м и представлен комплексом изверженных и метаморфических пород архейского возраста. На фоне общего наклона поверхности фундамента на северо-восток выделяются отдельные структурно-тектонические особенности этой территории. Так, на юго-западе располагается Подмосковский авлакоген, на юге прослеживается периферическая часть Токмовского свода, т.н. Тумско-Шатурский выступ. Дизъюнктивные

дислокации в фундаменте ориентированы в основном в субширотном направлении.

Верхний структурный этаж представляет собой осадочный чехол (рис. 4), сложенный протерозойскими (рифей-венд), девонскими, каменноугольными, пермскими, юрскими, меловыми, неогеновыми и четвертичными породами. Палеозойские отложения в общем моноклинально погружаются в северо-восточном направлении. Падение составляет примерно 2,2 м/км. Однако падение это неравномерно и осложняется рядом локальных тектонических структур. Начало формирования осадочного чехла связано с байкальским этапом тектогенеза, когда происходило накопление рифейских отложений в узких, линейно вытянутых грабенообразных прогибах. В вендское время, по-видимому, началось формирование Московской синеклизы. Под ее палеозойскими и мезозойскими отложениями был погребен Подмосковский прогиб. Однако с ним связаны позднейшие этапы тектонического развития рассматриваемой территории, нашедшие свое отражение в ее современном структурном плане.

Каменноугольные отложения распространены в районе повсеместно и представлены всеми тремя отделами. Общая мощность карбоновых пород составляет 530-540 м. На большей части территории эти отложения перекрыты мезозойскими образованиями, на северо-востоке – пермскими, на отдельных участках - неогеновыми и четвертичными.

Отложения пермской системы распространены только в крайней северной и северо-восточной частях района и представлены ассельским (доломиты, известняки) и татарским (глины, алевроиты, пески) ярусами.

Несогласно залегающие мезозойские отложения имеют несколько меньший угол падения, чем каменноугольные и представлены юрской и меловой системами.

Юрская система представлена частично средним и почти повсеместно верхним отделами. Отложения верхней юры представлены келловейским, оксфордским, киммериджским и волжским ярусами. Первые три яруса сложены черными и темно-серыми глинами, алевроитами. Волжский ярус сложен преимущественно песчаными отложениями с большим количеством фосфоритов.

Меловые отложения слагают практически все древние водоразделы. Наиболее полный разрез их сохранился севернее р. Клязьма, где их мощность достигает 75 м и представлены они нижним и верхним отделами. Эти отложения представлены в основном песками, часто глинистыми, с прослоями алевроитов и глин. В районе исследований залегает маломощная толща меловых песков.

Четвертичные отложения (рис. 5) в районе распространены повсеместно в виде сплошного покрова мощностью от 1-2 до 50-60 м и залегают на неровной поверхности пород каменноугольного и мезозойского возраста. В северной части Мещеры участки с мощностями менее 10 м приурочены к северо-востоку (западный склон Окско-Цнинского вала). Мощность четвертичных отложений значительно возрастает в долинах крупных рек. В пределах изучаемого района с поверхности развиты преимущественно современные и верхнечетвертичные породы. Верхнечетвертичные отложения представлены озерными и аллювиальными отложениями московско-валдайского горизонта и аллювиальными отложениями валдайского возраста.

Аллювиальные отложения московско-валдайского горизонта залегают под современными и древнеаллювиальными отложениями надпойменных террас многих рек низменности. Они выполняют переуглубленные участки речных долин, погребенных под более молодыми осадками. Накопление осадков в это время тесно связано с колебательными движениями территории низменности и отвечает ее поднятию во второй половине межледниковой эпохи. Отложения представлены разнозернистыми песками с гравием, щебнем и галькой, кое-где мелко- и среднезернистыми песками.

Озерные отложения, как отложения озерных террас, развитых на территории, примыкающей к крупным озерным котловинам, представлены тонко- и мелкозернистыми песками с прослоями супесей и суглинков, а также отложениями озерно-болотного характера, сложенными обычно суглинками с включениями линз торфа. В отличие от песчаных осадков, отвечающих проточной стадии существования озер, торфяно-глинистые отложения накапливались в условиях зарастания озерных водоемов, т.е. представляют собой озерно-торфяную фациальную разновидность. В пределах Мещерской низменности они распределены весьма редко, представлены линзами озерных илов и торфа.

Отложения валдайского горизонта представлены аллювиальными отложениями I и II надпойменных террас. Обособление в рельефе второй террасы крайне затруднительно. Часто не удается разделить террасы по слагающим породам ввиду их большого сходства в литологическом отношении. Поэтому эти отложения далее рассматриваются совместно. На территории низменности они пользуются значительным распространением, сопровождая поймы или русла почти всех крупных рек. Их стратиграфическое положение определяется, с одной стороны, прислонением к более древним (на территории водно-ледниковой и ледниковой равнины – к моренным и флювиогляциальным) отложениям, а с другой – прислонением к ним более молодых пойменных отложений рек. Донные отложения представлены довольно однообразной толщей песков, как правило, мелкозернистых кварцевых желтовато-серого, желтовато-бурого и серого цветов с невыдержанными по мощности и простиранию прослоями и линзами супесей и суглинков, окрашенных в голубовато-серые и зеленоватые оттенки. В долине р.Клязьма их мощность составляет 10-15 м.

Озерные отложения в валдайское время отлагались в центральных частях территории Мещеры в больших озерных водоемах, часто проточных. Эти осадки представлены тонко- и мелкодисперсными песками, чередующимися с супесями, пылеватыми суглинками и глинами, и, как правило, перекрыты голоценовыми озерными, аллювиальными или озерно-болотными отложениями. Мощность их колеблется от 2 до 10 м.

Нерасчлененные среднечетвертичные-голоценовые эоловые отложения в генетическом отношении связываются с воздействием ветра на песчаные породы. Литологически они представлены желтовато-серыми мелкозернистыми кварцевыми песками, хорошо окатанными и отсортированными. Контакт с непереветренными песками довольно четкий. Мощность этих отложений колеблется от 0,5-1,0 до 5-7 м.

Современные голоценовые отложения представлены различными генетическими типами: аллювиальными, болотными, озерными, аллювиально-делювиальными и др. Наибольшее распространение имеют два первых типа. Современные аллювиальные отложения слагают поймы рек Оки, Клязьмы,

Москвы и их притоков. Они представлены тремя фациальными разновидностями: пойменной, русловой и старичной.

Пойменная фация слагает верхнюю часть разреза современных аллювиальных отложений. В пределах долин крупных рек она представлена различными супесями и суглинками бурой, коричневато-бурой и зеленоватобурой окраски, которых встречаются невыдержанные по мощности и простираению прослой мелко- и тонкозернистых песков желтовато-серого и серого цвета. Характерной особенностью этой толщи является наличие горизонтальной слоистости, обусловленной чередованием суглинистых, супесчаных и песчаных прослоев. В долинах мелких рек пойменная фация в большинстве случаев представлена глинистыми породами с прослоями торфа и реже – тонко- и мелкодисперсными песками и супесями желтовато-серого цвета. Мощность отложений пойменной фации колеблется от 1-2 м в долинах мелких рек до 5-10 м – в крупных. В пределах территории Мещерской станции пойменная фация представлена кварцевым песком с редкими линзами супесей мощностью до 0,5-0,6 м.

Русловая фация, слагающая нижнюю часть разреза голоценовой толщи, представлена преимущественно мелкозернистыми, реже среднезернистыми кварцевыми песками, с включениями в основании разреза гравия и гальки различных пород. Мощность фации составляет 2-3 м для мелких рек и 7-10 м для крупных.

Старичная фация выделяется гораздо реже. Она обычно прослеживается в центральной и притеррасовых частях речных пойм и представлена сложным комплексом отложений. Наряду с часто встречающимися иловатыми тонкослоистыми суглинками темно-серого и зеленоватобурого цвета, содержащими растительные остатки, включения торфа, в них присутствуют тонкие прослой неоднородных грязно-бурых супесей. Мощность старичных отложений – до 2-3 м.

Полная мощность современных аллювиальных отложений для долин р.Клязьма составляет 10-15 м. По данным буровых скважин эти отложения вложены в аллювиальные отложения валдайского и реже – московского возраста. В ряде мест они залегают непосредственно на породах мелового и юрского возраста.

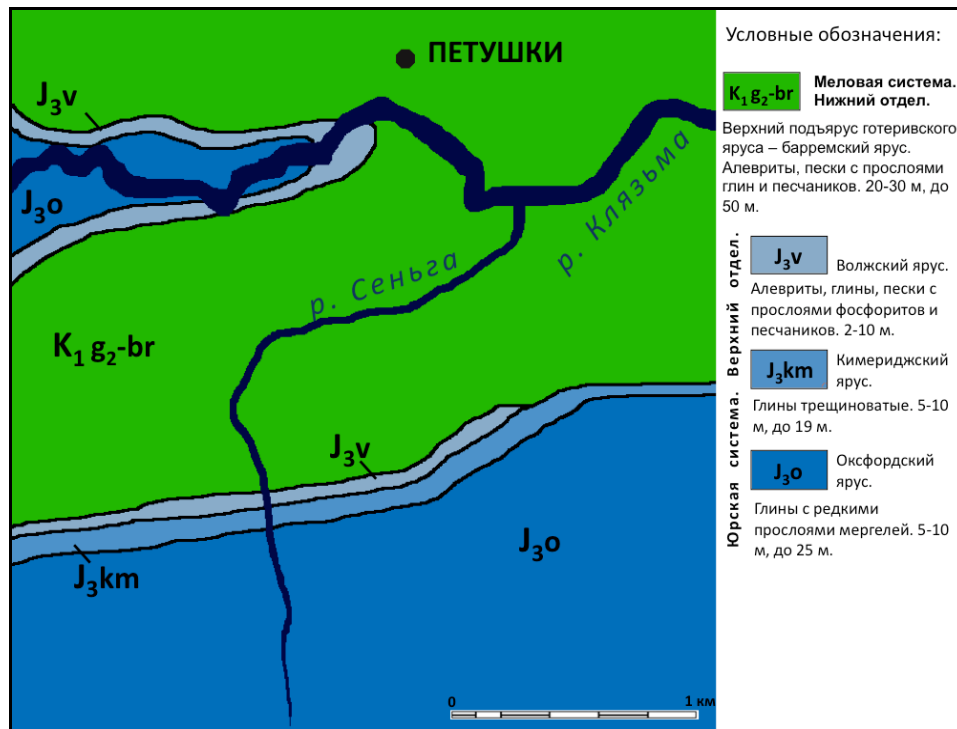


Рис. 4. Геологическая карта дочетвертичных отложений района исследований во Владимирской области. Источник – геологическая карта дочетвертичных отложений Владимирской области, 1:500 000, 1998 г., Министерство Природных ресурсов РФ, составители Е.С.Артемяева и др. <http://jurassic.ru>

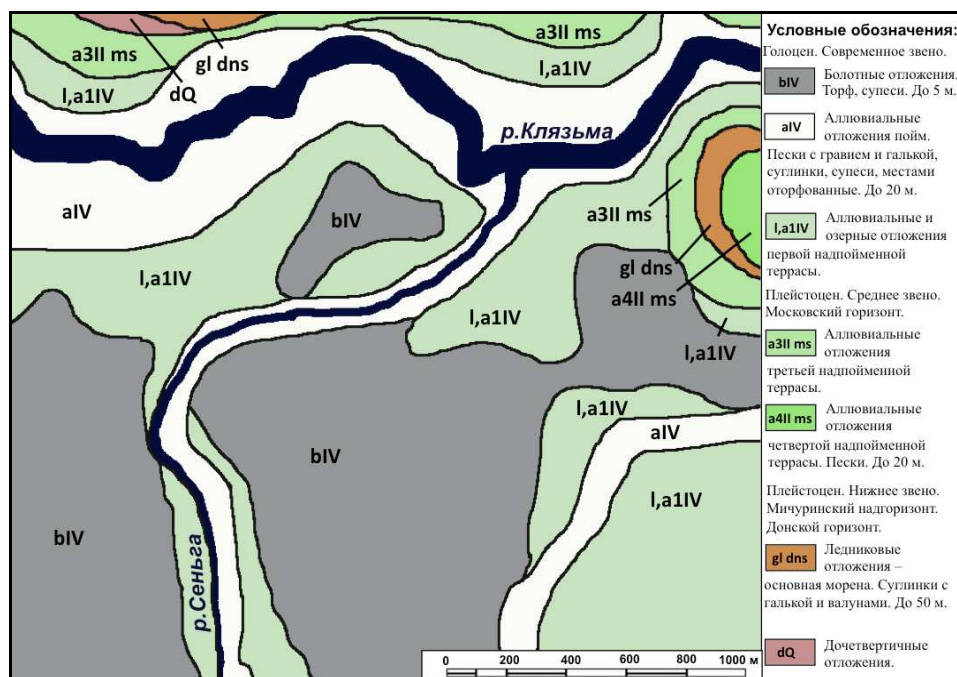


Рис. 5. Геологическая карта четвертичных отложений района исследований Владимирской области. Источник – геологическая карта четвертичных образований. Центральный федеральный округ. Владимирская область, 1:80000, 1998-2000 гг. Составлена по геологическим картам ЦФО 1:500000 в Центральном региональном геологическом центре МПР РФ, главный редактор Н.И. Сычкин.

Современные болотные отложения имеют на территории Мещеры широкое распространение как в пределах водно-ледниковой, ледниковой равнин, так и в речных долинах. Отложения представлены различными типами торфа, сформировавшимися в верховых, низинных и переходного типа болотах. Каждый из этих типов характеризуется соответствующим ботаническим составом, степенью разложения, свойствами.

Выводы к главе:

1. Для двух исследуемых регионов очевидна близость литохимического состава пород, по которым развивается почвообразование, в обоих случаях это породы Фенноскандии, но для Владимирской Мещёры прошедшие длительный период геологических и геохимических преобразований. Сами почвы в основном относятся к бедным подзолистым с малой буферной емкостью по поглощению микроэлементов и болотным.

2. Близкие среднегодовые температуры и сезонные влажности, подверженные сходным вариациям, закладывают основу для исследования тонких различий в особенностях совместной миграции ОВ, коллоидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и растворенных форм отдельных элементов, связанных с гидрологическими режимами и климатическими особенностями севера и юга бореальной зоны.

ГЛАВА 3. Методика исследования

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Каскадная фильтрация и диализ

Объектами исследования были 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 р. Клязьма). Точки пробоотбора: питающие болота, среднее течение и устья ручьев и рек, проточные и депонирующие озера, а также почвенные растворы (рис. 6-8).



Рис. 6. Схема пробоотбора в водосборном бассейне р. Палойоки

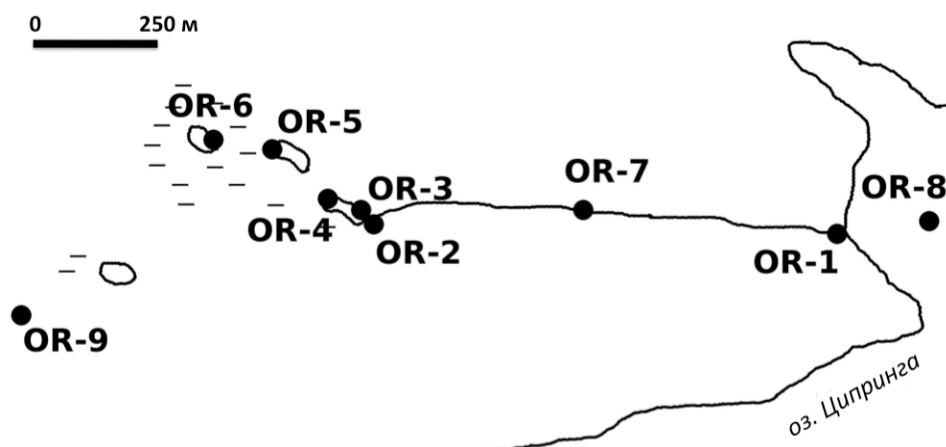


Рис. 7. Схема пробоотбора в водосборном бассейне руч. Восточный

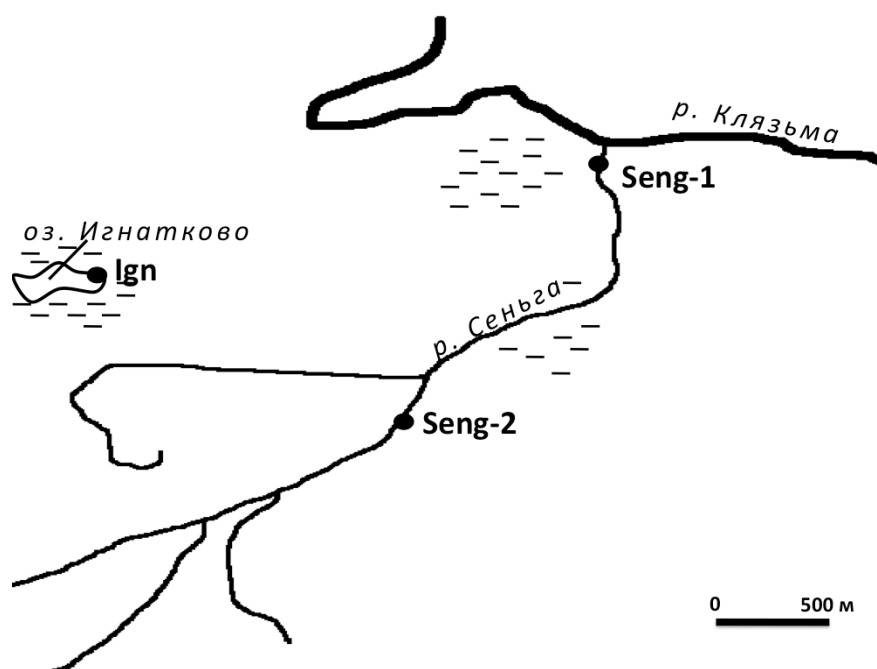


Рис. 8. Схема пробоотбора в водосборном бассейне р. Сеньга

Также по периметру оз. Ципринги были опробовано 24 ручья на анализ методами ИСП-МС, спектрофотометрии и определение содержания органического углерода (рис. 9).

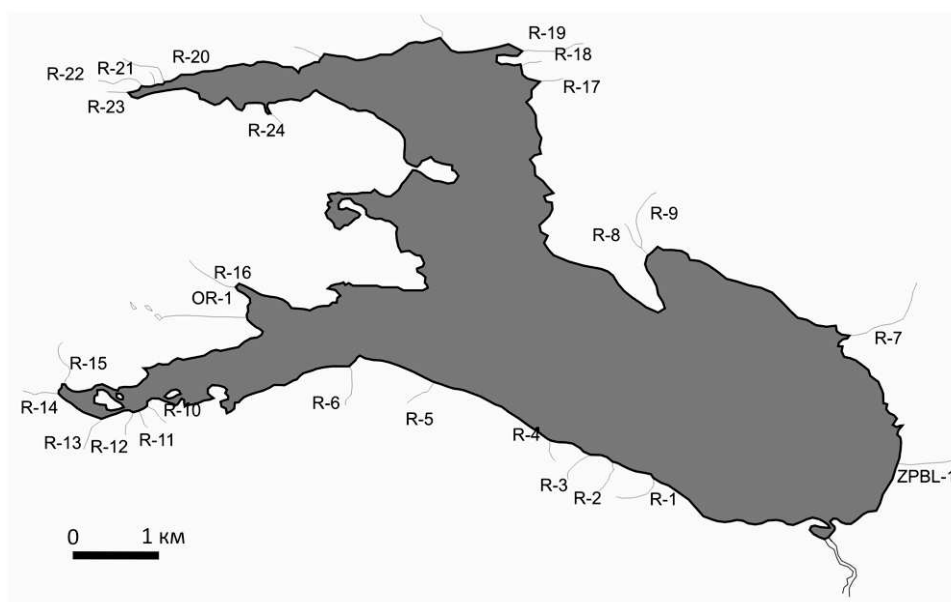


Рис. 9. Схема пробоотбора водосборного бассейна оз. Ципринги (схема составлена С.А. Лапицким)

Выбор базового объекта (руч. Восточный, OR-1 – OR-9) был осуществлен на основании гистограмм встречаемости вод с наиболее типичной

кислотностью (рис. 9а), учетом минерализации и содержания $S_{орг}$. гуминовой природы.

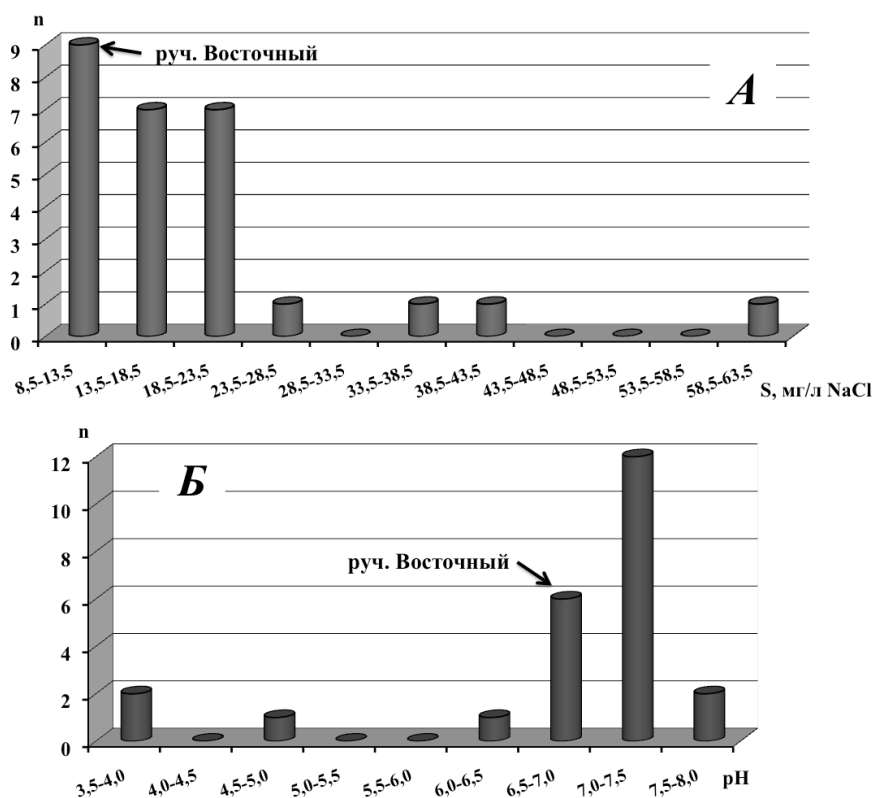


Рис. 9а. Гистограмма частот встречаемости водотоков с разной кислотностью (А) и минерализацией (Б) вод в водосборном бассейне оз. Ципринга (стрелками отмечены кластеры, в которые попадает руч. Восточный)

Пробоотбор в Северной Карелии производился в летние полевые периоды 2007-2011 гг. (Таблица 2), во Владимирской области в осенние периоды 2007, 2008, 2009 гг. (Таблица 3).

Таблица 2
Климатические данные для района исследования: среднегодовые и за летние месяцы по ближайшей метеостанции 22217 KANDALAKSHA (N 25м, 67°09N, 32°21E).
Источник www.mundomanz.com

осадки, мм	2007	2008	2009	2010
Июнь	42,3	99,0	68,4	72,8
Июль	102,8	69,7	79,7	37,6
Август	38,8	99,3	105,5	65,0
Год	602,2	631,8	562,2	506,4
средняя температура, °C	2007	2008	2009	2010
Июнь	11,1	11,2	10,6	10,4
Июль	14,4	13,7	13,5	16,3
Август	14,0	10,7	13,4	11,9
Год	1,7	1,2	0,9	0,1

Таблица 3

Климатические данные для района исследования: среднегодовые и за осенние месяцы по ближайшей метеостанции VLADIMIR (N 172м, 56°07N, 40°21E).

Источник www.mundomanz.com

<i>осадки, мм</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>	<i>2010</i>
Сентябрь	71,5	47,1	18,9	48,2
Октябрь	54,2	46,6	130,9	39,0
Ноябрь	62,7	37,7	48,0	73,6
Год	1416,6	766,3	544,5	538,6
<i>средняя температура, °C</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>	<i>2010</i>
Сентябрь	11,4	10,4	13,2	11,6
Октябрь	6,2	8,1	5,2	3,5
Ноябрь	-3,1	1,9	0,5	1,2
Год	6,1	6,3	5,4	5,4

Главным способом решения задач являлся отбор проб большого объема (до 50-100 л), с использованием непосредственно в полевых условиях в полевой лаборатории (Ильина и др., 2008, Pina et al., 2009) методов каскадной фильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации последовательно через фильтры 100; 20; 10; 5; 0,8; 0,4; 0,2 (0,22); 0,1; 0,046; 0,0066; 0,0031 и 0,0014 мкм (рис. 10) с накоплением и выделением органического вещества, грубой взвеси и тонких коллоидов на различных видах фильтров, как двухслойных мембранных, так и ядерных (трековых), (Лапицкий и др., 2009-а, 2009-б, Ситникова и др., 2009, Алехин и др., 2010, Pina et al., 2010, 2011) а также диализа как in-situ, так и в лабораторных полевых условиях (рис. 11-12). Характеристика фильтров, фильтровальных установок и условий фильтрации подробно представлена в табл. 2 приложения.

В пробах фильтратов измерены температура, рН, потенциометрические, кондуктометрические, фотометрические характеристики, а также щелочность непосредственно в полевых условиях, а также все пробы впоследствии проанализированы в лаборатории на широкий круг элементов методом ИСП-МС, на содержание растворенного углерода методом каталитического сжигания, а также на анионы методом жидкостной хроматографии.

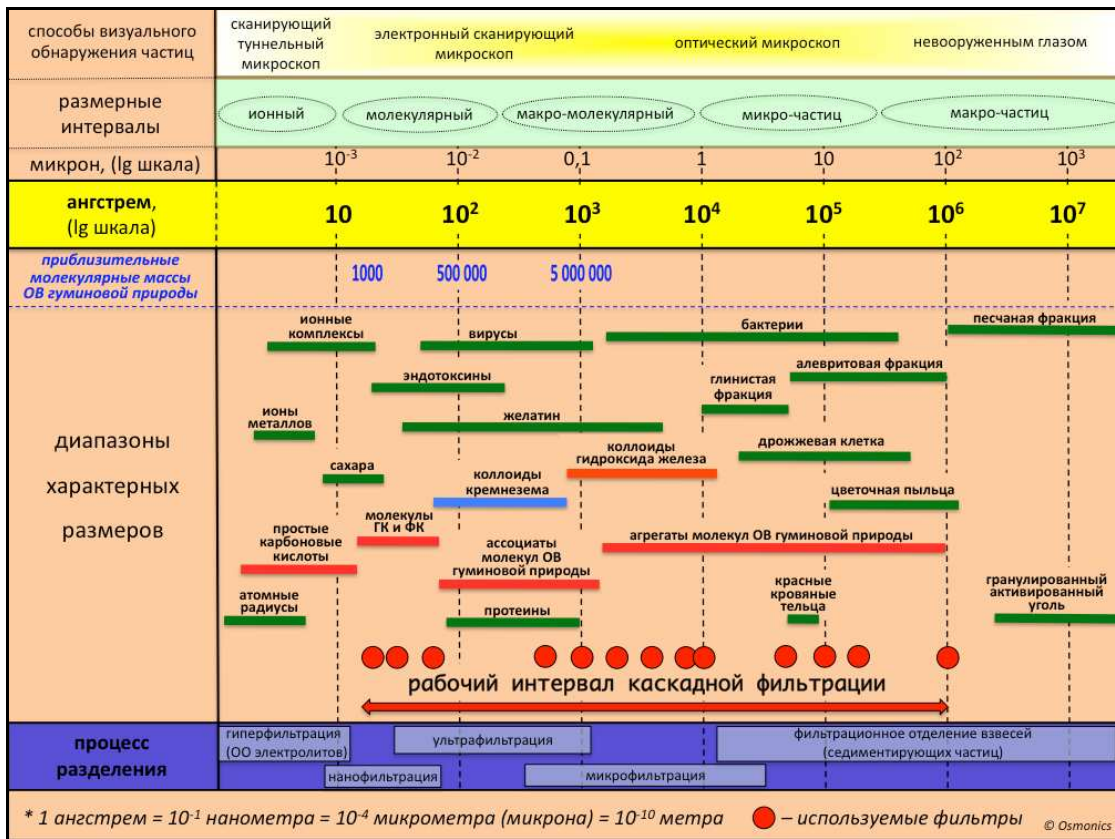


Рис. 10. Диапазон фильтрации

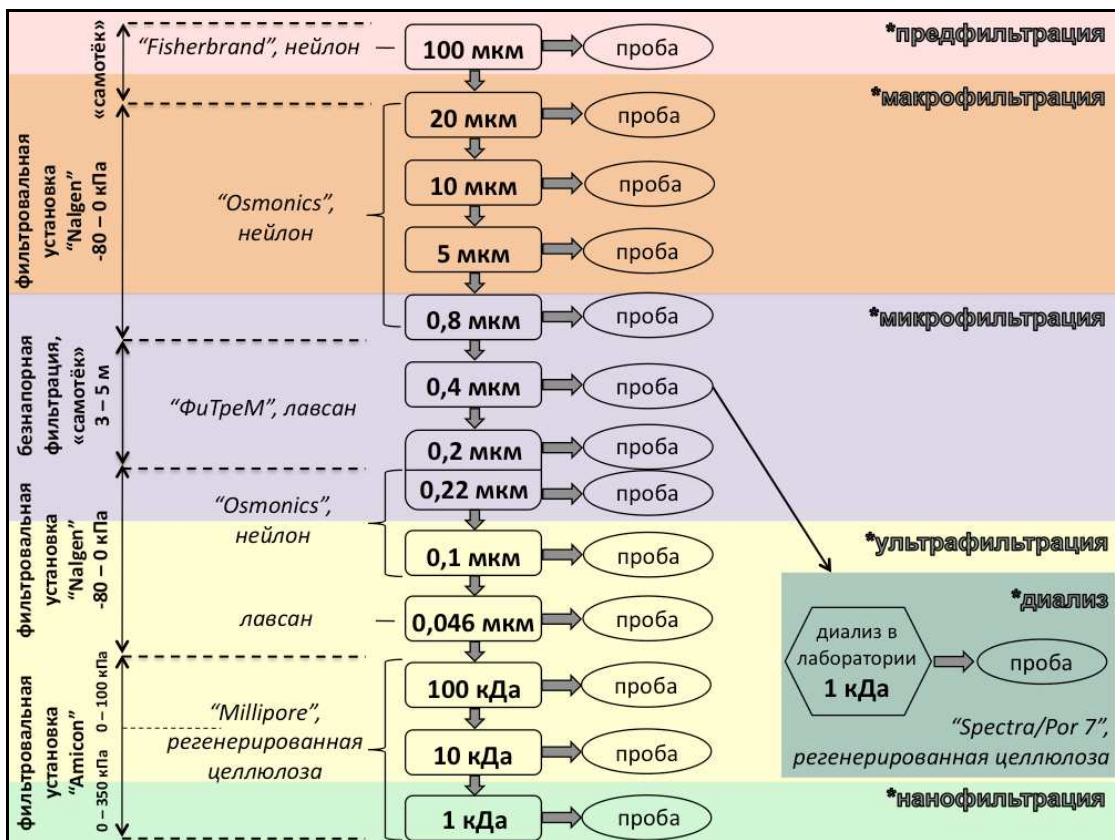


Рис. 11. Общая схема каскадной фильтрации с указанием условий, типов фильтров и установок для фильтрации (в зависимости от решаемых задач некоторые ступени каскадной фильтрации могли быть пропущены)

Измерения in-situ

В каждой точке пробоотбора in-situ производились температурные, потенциометрические, кондуктометрические, спектрофотометрические измерения.

Измерение рН производилось при помощи стеклянного электрода (ЭСЛ-43-07), калиброванного при рН = 1,1, 4,01, 6,86 и 9,18. Потенциометрические измерения производились при помощи иономера «Эксперт-001» фирмы «Эконикс-Эксперт» и плети ион-селективных электродов (жидкомембранных серии ЭЛИТ для ионов Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- , NH_4^+ и твердомембранного для F^-) с переключателем. Все электроды были откалиброваны до и после полевых периодов в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ.

Кондуктометрические измерения для определения солености производились при помощи кондуктометра «Эксперт-002» фирмы «Эконикс-Эксперт» в вариантах погружной и наливной ячеек.

Для исследования спектрофотометрических характеристик водных проб и фильтратов непосредственно в полевых условиях был использован фотометр «Эксперт-003» фирмы «Эконикс-Эксперт» с набором картриджей с длинами волн 400, 430, 470, 505, 525, 572, 590, 655 нм и стеклянной кюветой 30,01 мм. Измерение оптической плотности производилось на каждой длине волны сначала для бидистиллированной воды («холостого» раствора), а затем для пробы фильтрата. При длине волны 430 нм исследовались корреляции оптической плотности с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$, которое параллельно во всех пробах были определены методом высокотемпературного каталитического окисления.

Щелочность была измерена при помощи набора для определения щелочности с использованием метилоранжа по методике, описанной в ГОСТ 52963-2008, ИСО 9963-1:1994, ИСО 9963-2:1994.

Часть проб была отфильтрована через одноразовые шприц-насадки Sartorius с ацетат-целлюлозным фильтром 0,22 мкм на мультиэлементный состав, анионы и $\text{C}_{\text{орг}}$.

Методы лабораторного анализа

Для анализа выделенных фракций фильтратов и осадков на широкий круг макро- и микроэлементов использован метод ИСП-МС (Element-2,

геологический факультет МГУ; Plasma Quard-2, ИПТМ РАН; Agilent 7500; GET, Тулуза).

Для обработки результатов анализов водных проб трех различных лабораторий (Москва, Тулуза, Черноголовка) пользовались сравнением совокупностей с попарно связанными замерами (Шестаков, 1988). Задача состояла в установлении существенности различия таких данных. Для решения ее рассматривают разности каждой пары связанных замеров $x_{i1}-x_{i2}=\Delta_i$. Если систематической ошибки нет, то отклонения в большую и меньшую сторону одного замера по отношению к другому должны быть примерно одинаковы, и $\Sigma\Delta_i\approx 0$.

Совокупность разностей замеров можно рассматривать как некоторый ряд, характеризующийся определенным средним значением Δ и дисперсией $S^2(\Delta)$. Нулевая гипотеза состоит в том, что $\Delta=0$.

Критерием проверки нулевой гипотезы является величина $t=\Delta/\delta_\Delta$, где δ_Δ – ошибка среднего. Если полученное значение t не превышает табличного при принятом уровне значимости и данном числе степеней свободы $f=n-1$, то оснований отвергнуть нулевую гипотезу нет.

Сопоставление результатов 11 проб трех лабораторий было 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 90 % отсутствуют различия данных для лабораторий по элементам: 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. Данные по Na и Mg в лаборатории МГУ завышены.

В качестве внутреннего стандарта использовали In, в качестве мультиэлементного стандарта – международные геостандарты STD72, SLRS-4 (Тулуза), Certified Reference Material “Trace Metals in Drinking Water” (Черноголовка) и ICP-MS-68B Solution A (High-Purity Standards) (Москва).

Измерение растворенного нелетучего органического углерода производилось как методом каталитического сжигания с детектированием на анализаторе Shimadzu (GET, Тулуза) и Elementar liqui TOC trace - анализаторе (Аналитический центр Института экологического почвоведения МГУ), так и спектрофотометрически («Эксперт 003», геологический факультет МГУ и Specord 50, Аналитический центр Института экологического почвоведения

МГУ). Метод спектрофотометрии важен в данном исследовании, так как решает сразу несколько задач (Alekhin et al., 2009, Лапицкий и др., 2009, Ситникова и др., 2009, Ильина и др., 2010). Цветность проб и оптическая плотность (D) в видимом диапазоне длин волн пропорциональна концентрации именно гуминовых и фульвокислот и нечувствительна к общему содержанию органического углерода в фильтратах и природных водах (Варшал и др., 1972, Алехин и др., 2010). ОВ целлюлозной природы некоторых фильтров и низкомолекулярные карбоновые кислоты оптически не активны в видимой части спектра; и при построении калибровочной зависимости между оптической плотностью и растворенным углеродом были использованы данные только по фильтратам, не содержащим растворимую целлюлозную органику. Для этого по 22 пробам, прошедшим через лавсановые (0,2 и 0,4 мкм) и тефлоновые (0,1 мкм) фильтры, был построен калибровочный график (рис. 13), используя который, можно оценить истинное содержание доминирующего в природных водах только органического углерода гуминовой природы в остальных фильтратах, т.к. корреляционные зависимости нами исследовались в отношении комплексов элементов с этой частью ОВ.

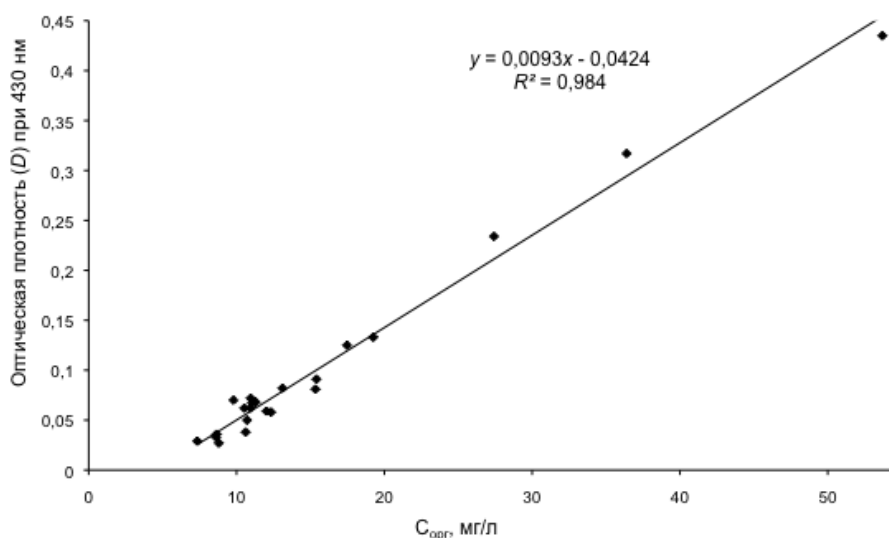


Рис. 13. Калибровочный график зависимости оптической плотности при 430 нм от содержания $C_{\text{орг}}$ гуминовой природы

Содержание макроанионов, а также алифатических низкомолекулярных ОВ было измерено методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором на хроматографе Dionex ics-2000 (Аналитический центр Института экологического почвоведения МГУ), колонка ion pac AS-17, 4*250 мм.

Содержание ароматических ОВ было измерено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектором со сменной длиной волны на хроматографе Agilent 1100, колонка C-18 Zorbax, 4*250 мм.

Используемые приспособления и их подготовка

На всех стадиях исследований, в том числе и в чистой зоне, созданной в полевых условиях (рис. 14), при работе с приемниками, фильтрами, фильтровальными установками, пробами были использованы одноразовые резиновые перчатки.



Рис. 14. Полевая «чистая зона»

Все фильтры, использованные при каскадной фильтрации, были предварительно вымочены в воде EasyPure, затем при фильтрации первые порции пробы (около 50 мл) откидывались во избежание контаминации пробы материалом фильтра и адсорбционных потерь. Диализные мембраны были трехкратно промыты и затем вымочены в бидистиллированной деионизированной воде MilliQ и затем промыты пробой уже непосредственно перед использованием.

Пробы на ИСП-МС отбирались в 50-мл и 10-мл полипропиленовые приемники. Пробы были подкислены перегнанной концентрированной HNO_3

при помощи тefлоновой капельницы из расчета 3 капли кислоты на 10 мл пробы.

Пробы на определение растворенного органического углерода отбирались в стеклянные приемники «Pyrex», отмытые 1N HCl, бидистиллированной деионизированной водой MilliQ и пиролизированные при температуре 600°C. Во избежание воздействия света и фотолитического разложения ОВ проб приемники оборачивались пищевой фольгой до анализа в лаборатории.

Для последующих лабораторных экспериментов пробы фильтратов 0,22 мкм были отобраны в литровые темные бутылки из полиэтилена высокой плотности (HDPE) фирмы «Nalgene».

Вся полипропиленовая, полиэтиленовая посуда, фильтровальные установки, носики пипет-дозаторов были отмыты раствором 3%-ой перегнанной HNO₃, затем трехкратно отмыты водой EasyPure и высушены в чистой комнате. Бланки фильтров, установок и пробоприемников были измерены, они отвечают аналитически допустимым значениям.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Развитие метода возмущения стационарного состояния при фильтрации и особых приемов фильтрования при использовании обратноосмотических мембран

Метод возмущения стационарного состояния как новый способ контроля степени закомплексованности микроэлементов с ОВ природных вод заключается в дробной фильтрации вод с использованием обратноосмотических мембран с последующим анализом серии последовательных фильтратов на микроэлементный состав и концентрацию C_{орг.} (рис. 15, табл. 14-15 приложения).

Нами было поставлено 2 эксперимента по методу возмущения стационарного состояния: I эксперимент проводился с исходной пробой KAR-1/0,4 мкм, фильтр 1 кДа, положение двухслойной мембраны – правильное (режим обратноосмотического обессоливания, грубопористая подложка снизу), давление – до 3,5 атм. II эксперимент проводился с исходной пробой Ign/0,4 мкм, фильтр 10 кДа, положение мембраны – перевернутое, давление – до 1 атм. В процессе фильтрации производились временные остановки, варьирование давлением и скоростью фильтрации. Все изменения контролировались и были

учтены при интерпретации полученных результатов. В качестве природного раствора использовался фильтрат 0,4 мкм для избежания вклада микробиологического воздействия.

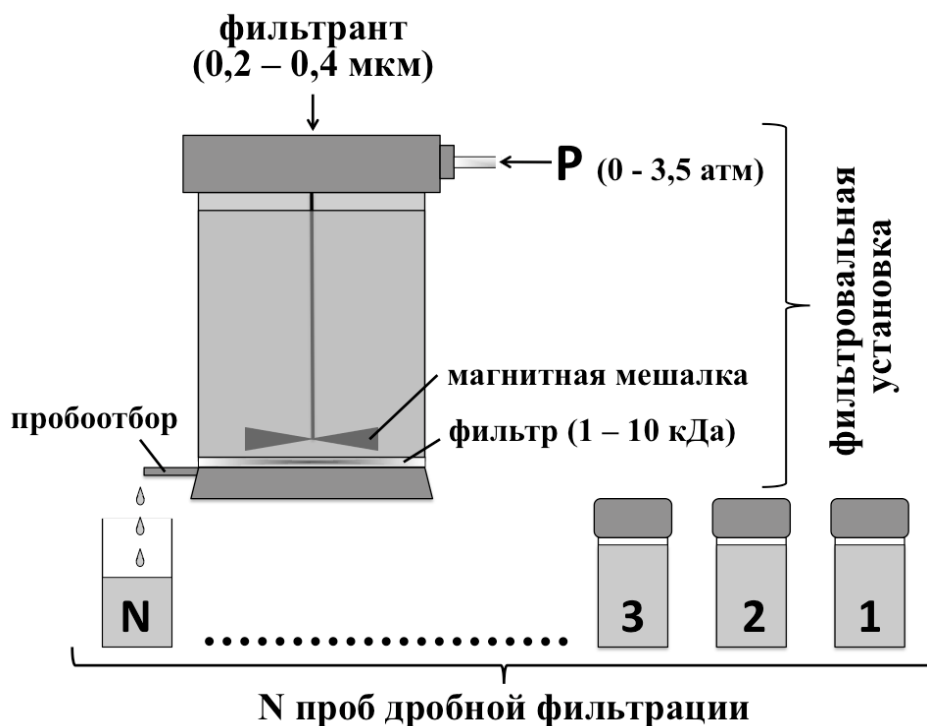


Рис. 15. Общая схема организации методических экспериментов с последующим анализом фильтратов

Важно, что характером достигаемого стационарного состояния при гиперфильтрации, т.е. явлениями дифференциального перемещения макромолекул ОВ и микрокомпонентов, можно управлять, для этого достаточно при фильтровании изменять градиент давления, делать остановки, сбрасывая избыточное давление, то есть экспериментально создавать возмущения условий стационарного разделения. Результаты анализа фильтрационных экспериментов в этом случае позволяют установить объективно проявляющиеся свойства разделяющих мембран для гиперфильтрации («Millipore», 1–100 кДа). В отношении микроэлементов и элементов основного солевого состава, а также растворенного органического вещества (РОВ) фульво- и гуминовой природы мембраны проявляют обратноосмотические свойства, заключающиеся в концентрировании раствора до фильтра по механизму задержки растворенных компонентов в фильтрате. 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 практически для всех компонентов, т.е. и для компонентов, не связанных в комплексы с ОВ, например для натрия. Особенности достигаемого при обратноосмотическом фильтровании стационарного состояния можно управлять в отношении состава фильтрата и величины концентрационной поляризации и находить корреляционные связи по величинам совместного выведения компонентов, исходя из близости величин коэффициентов интегральной задержки, что позволило нам создать новый способ изучения степени закомплексованности микроэлементов с ОВ природных вод методом возмущения стационарного состояния при фильтрации. Из работ по обратноосмотическому обессоливаю 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, стационарным поддержанием постоянства состава фильтранта и величиной потенциала течения. Изменение этих условий приводит к согласованному изменению количеств многих элементов в серии последовательных фильтратов как закономерные по величине пульсации концентраций. Эти флуктуации, а не плавное изменение концентрации от пробы к пробе при возмущениях стационарного состояния, коррелируют (рис. 16) по большинству растворенных компонентов и связаны не столько с гидродинамическими особенностями диффузионных и фильтрационных потоков при изменениях условий фильтрации, сколько с величинами коэффициентов обратноосмотической задержки, но также и с выведением ОВ и коллоидов $Fe(OH)_3$ с адсорбированным комплексом микроэлементов как процесса разделения на размерные фракции. При этом только для компонентов, мигрирующих в виде незаряженных молекул, отмечается безразличное поведение при возмущениях стационарного состояния, что свидетельствует в пользу разделения остальных компонентов по электрокинетическому механизму (рис. 16 В, тренд изменения концентрации кремневой кислоты).

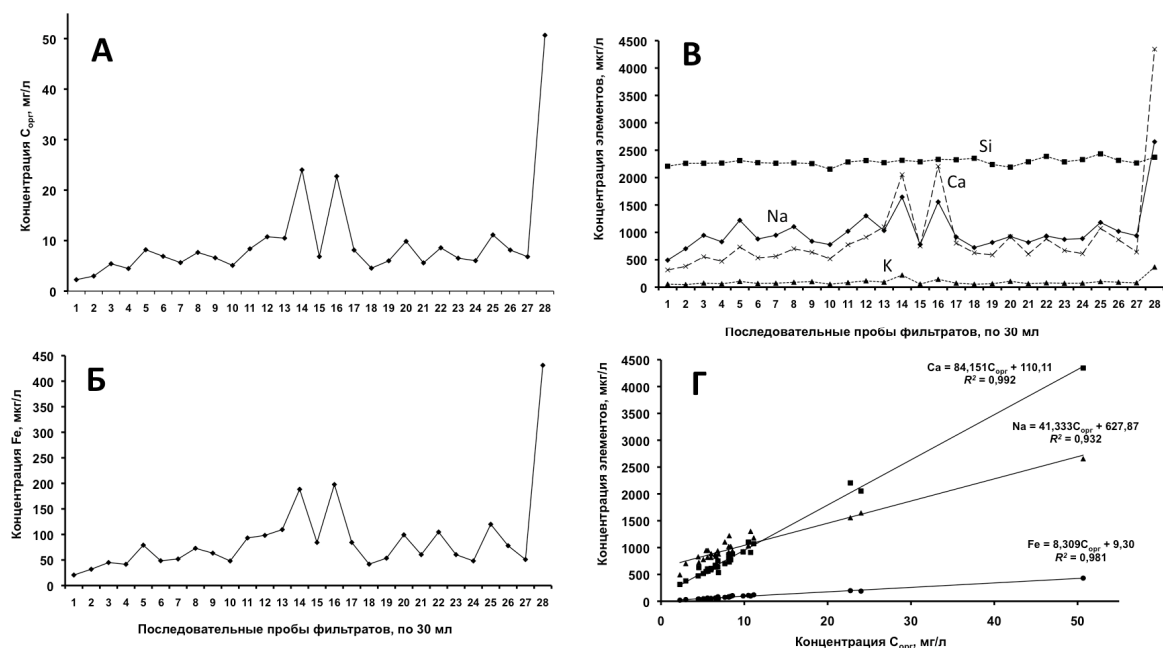


Рис. 16. Вариации содержания $C_{орг}$ ($R=0,45$) (А) и Fe ($R=0,9$) (Б) Na ($R= -0,28$), Si ($R=0,0$), К ($R=0,12$), Са ($R=0,3$) (В) при вариации условиями фильтрации пробы KAR-2/08, R – интегральный коэффициент; парные корреляции составов последовательных проб при гиперфильтрации 4000 – 14 Å для ряда элементов с $C_{орг}$ (Г)

Для проверки версии об обратноосмотическом обессоливании фильтратов, выдвинутой по результатам двух первых экспериментов (рис. 16) по дробной фильтрации при варьировании условиями фильтрования были поставлены дополнительные эксперименты, по механизму аналогичная методу возмущения стационарного состояния (рис. 15). Эксперименты (III серия) заключались в дробном фильтровании через фильтр 10 кДа в 5 разных режимах. Эти эксперименты, как и 2 предыдущих, выполнены на ф/у Amicon 50 мл, но на одном исходном растворе (фильтрат OR-6/0,2 мкм, фильтры предварительно вымочены в EasyPure, первая порция 50 мл всегда отбрасывалась, давление от насоса с контролем вариаций давления и остановок). В этой III серии экспериментов в фильтровальную установку были встроены в фильтрат и фильтрант электроды (рис. 17) и проводились измерения потенциалов течения, мВ, при контроле времени. Отбор проб производился каждые 30 мл (всего 18-20 проб каждого эксперимента). Эксперименты внутри методической серии различались положением ассиметричных двухслойных мембран, условиями перемешивания и максимальным приложенным давлением:

- 1) без перемешивания, фильтр правильно, $P=3,5$ атм., в режиме измерения;

- 2) без перемешивания, фильтр перевернут, $P=0,5$ атм., в режиме измерения;
- 3) с перемешиванием, фильтр перевернут, $P=0,5$ атм., в режиме измерения;
- 4) с перемешиванием, фильтр правильно, $P=3,5$ атм., в режиме измерения;
- 5) без перемешивания, фильтр перевернут, $P=1$ атм., в режиме коротко замкнутой электрической цепи с двумя Ag-AgCl электродами.

Все отобранные пробы были проанализированы на содержание $C_{орг.}$ микроэлементный и анионный состав. Были также измерены значения pH. В методических экспериментах в отличие от метода возмущения стационарного состояния не производились временные остановки и варьирование давлением и скоростью фильтрации.

Полученные результаты методических серий обсуждаются в главе 4, но следует сразу же отметить, что мы оказались абсолютно правы в своих предположениях о радикальной зависимости концентрационных откликов в зависимости от условий фильтрования через мембраны 1 – 10 кДа. По нашему мнению, в предшествующих работах этому факту не уделялось достаточного внимания и методически применение обратноосмотических мембран в целях разделения на размерные фракции не было обосновано.

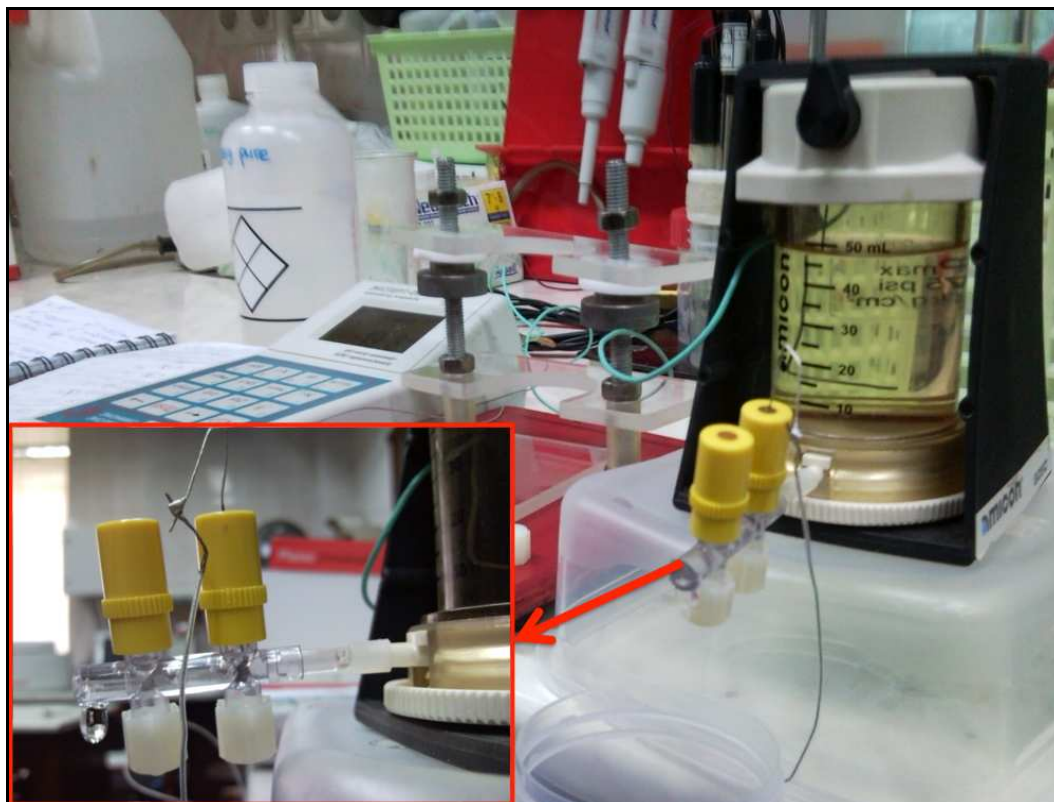


Рис. 17. Фильтровальная установка Amicon 50 мл. Серия экспериментов III (на врезке внизу слева и основном рисунке сверху справа видны введенные AgCl-Ag – электроды)

Выводы к главе 3:

1. Главным способом решения задачи являлся отбор проб большого объема с использованием непосредственно в полевых условиях методов каскадной фильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации последовательно через серию фильтров, а также диализа. В каждой точке пробоотбора in-situ производились температурные, потенциметрические, кондуктометрические, спектрофотометрические измерения. Для анализа проб на широкий круг микроэлементов использован метод ИСП-МС, для определения растворенного $C_{орг.}$ – метод каталитического сжигания с последующим детектированием на анализаторе, растворенного $C_{орг.}$ гуминовой природы – спектрофотометрически непосредственно в полевых условиях, содержание макроанионов, а также алифатических низкомолекулярных ОВ – было измерено методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором на хроматографе, содержание ароматических ОВ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектором со сменной длиной волны.

2. Создан новый способ контроля степени закомплексованности микроэлементов с ОВ природных вод методом возмущения стационарного состояния при фильтрации, заключающийся в дробной фильтрации природных вод с использованием обратноосмотических мембран с последующим анализом серии последовательных фильтратов на микроэлементный состав и концентрацию $C_{орг.}$

3. Поставлена серия методических экспериментов по выбору оптимального для наших задач режима фильтрования и использования обратноосмотических мембран для разделения фракций ОВ природных вод по крупности.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Термодинамический анализ процессов ассоциации – диссоциации ГК и оценка свободной энергии образования наиболее устойчивой молекулы ГК

ММР крупных молекулярных ассоциатов может быть понято на основе термодинамического описания при анализе их относительной устойчивости в процессе полимеризации. На примере органических комплексов с большим числом ассоциированных молекул И. Пригожиным (1966, сс. 395-406) было показано, что растворимость таких соединений может быть просто связана с реакциями последовательного комплексообразования типа: $A_n + F = A_{n+1}$, где F – мономерный фрагмент, в предположении, что при $n \gg 1$ $K_n \approx K_{n+1} \approx K_{n+2} \approx K_{n+3}$ и т.д. Это реалистичное допущение эквивалентно утверждению, что для больших кластерных полимеров значения свободных энергий присоединения элементарного фрагмента в последовательной серии ассоциатов практически неразличимы. Нами этот подход развит на свойства более сложных реальных форм переноса – кластеры гумусовых кислот, которые седиментационно устойчивы, т.е. имеют стоксовские диаметры вплоть до 0,2-0,4 мкм (фильтраты конвенционально растворенных форм не способных к быстрой агрегации).

При этом мы использовали развитый ранее (Migdisov et al., 2002) способ учета линейной зависимости $\lg K_n - 1/n$, т.е. отказались от версии И.Пригожина, справедливой для линейных полимерных молекул, но не для рядов глобулярных ассоциатов ОВ гуминовой природы (Алехин и др., 2011, Ильина и др., 2011).

При плотности гумусовых кислот $1,55 \text{ г/см}^3$ ассоциаты такого размера имеют большие молекулярные веса ($4,03 \cdot 10^6$ и $32,28 \cdot 10^6$ кДа, соответственно), и реально наблюдаются (часто доминируют по массе) в фильтратах болотных вод, почвенных растворах и при их дренажной разгрузке в определенных точках водотоков первичной гидрографической сети. Наши модельные расчеты констант последовательной полимеризации гуминовых кислот выполнены из условия, что кинетическая устойчивость наиболее крупных ассоциатов в пределе определяется близостью энергии присоединения мономерного фрагмента к энергии тепловых колебаний RT (600 кал/моль при 25°C). Расчет констант ассоциации выполнен в координатах $\lg K_n - 1/n$ для интервала

значений $n = 2-8000000$ (максимальный диаметр 0,2 мкм при массе мономера фульвокислоты 500 Да), когда при $1/n \rightarrow 0 \lim RT \lg K_n \rightarrow 600$ кал/моль и $\lg K_n \rightarrow 0,44$ (рис. 18). Использование результатов каскадной фильтрации и ВЭЖХ (рис. 1-15 приложения) позволяет уточнить фрактограммы в отношении относительных количеств, доминирующих первых ассоциатов (мономеры, димеры, тримеры), позволило нам согласовать константы ассоциации для них, которые, однако, не могут превышать $(\lg K_n)$ величин 5,5. Выбор молекулярной массы элементарного фрагмента в определенной степени произволен, что связано с нерегулярностью и стохастичностью структуры всех ассоциатов ГК, но во всех случаях заключен в интервал 300-500 Да, т.к. максимальная молекулярная масса гиматомелановых фрагментов близка к 300 Да. Интервал 300-500 Да соответствует минимальным значениям молекулярных масс ФК, находимым различными методами. Конечно, возможна диссоциация с отщеплением меньших фрагментов, например, карбоновых кислот и аминокислот, т.е. при изменении условий миграции и исходной природы ОВ речного стока шаг в ряду последовательных констант ассоциации может быть переменен. Мы лишь демонстрируем, что и для фрагментов 300-500 Да в пределе характерны малые энергии связывания, которые предопределяют стохастичность, подверженность массовой доли крупных ассоциатов флуктуациям гидродинамических условий и температуры при абсолютном доминировании мольных (но не весовых!) количеств во всех растворах именно фульвокислот с массой 500-1500 Да.

Именно использование результатов каскадной фильтрации позволяет уточнить мольные и весовые фрактограммы в отношении относительных количеств, доминирующих первых ассоциатов (мономеры, димеры, тримеры) и согласовать константы ассоциации для них. Так для реакции димеризации:
 $F + F = F_2; \lg K_{\text{дим}} = 5,44 = \lg[F_2] - 2\lg[F]$; при концентрации доминирующей формы димеров с $M = 1$ кДа равной 10^{-5} м (10 мг/кг H_2O) для мономерного фрагмента находим значение $\lg[F] = -5,22$, т.е. $[F] = 6 \cdot 10^{-6}$ м. В массовых концентрациях (не в мольных) это отношение соответствует 3 мг/кг H_2O мономерных фрагментов F.

Кубическая зависимость (табл. 18 приложения) молекулярных масс ассоциатов от их радиусов в интервале $10^{-9} - 10^{-5}$ см при сопоставимых массовых долях молекул разного размера предопределяет абсолютное

доминирование мольно-дольных количеств простых ассоциатов с ММ 0,5 – 1,5 кДа. Но уже для молярной концентрации тримера (1,5 кДа) мы получим значение $\lg [F_3] = -6,45$, т.е. 0,53 мг/кг H_2O .

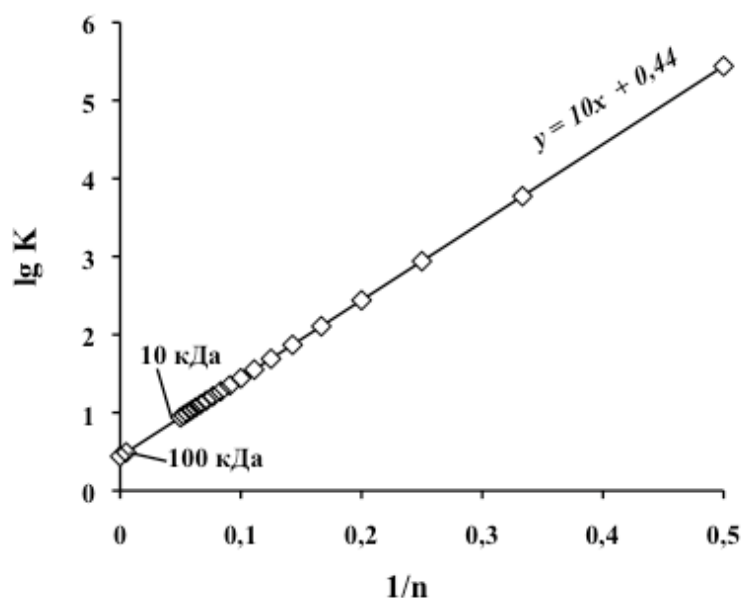
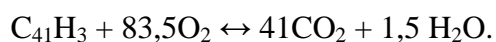


Рис. 18. Зависимость константы ассоциации ($\lg K$) гуминового кластера для последовательных реакций присоединения фрагмента с массой 500 Да (для интервала молекулярных масс 10-100 кДа для наглядности сняты точки со значениями констант).

Предельное значение $\lg K = 5,5$ для реакции димеризации отвечает 7,5 ккал/моль. Сравним эту величину с энергией образования 1 кДа молекул ГК. Данные по энергии Гиббса образования ГК весьма фрагментарны и общетермодинамический подход в работах, посвященных гуминовому веществу почв, торфов, углей и вод, практически не развит. Однако, (Encyclopedia of Soil Science, 2005) можно найти данные по свободным энергиям образования гуминовых веществ, нормированных на 100 г, с весьма широким интервалом оценок $\Delta G_f^0 = - (300-400)$ ккал/100г. Такая нормировка вызвана неопределенностью молекулярной массы устойчивого фрагмента, для которого мы приняли величину в 1 кДа, 1000 г/моль, что соответствует $\Delta G_f^0 = - (3000-4000)$ ккал/моль. Этот большой интервал неопределенности в величине энергии образования молекулы из элементов может быть разумно уменьшен из следующих соображений. Если принять для 1 кДа молекулы (999,872) состав $C_{41}H_{59}O_{28}$ или в иной записи $C_{41}H_{27}O_{12} \cdot 16H_2O$, то легко записать реакцию полного окисления такой молекулы до CO_2 и H_2O : 1) исключаем $28H_2O$ и восстановленную часть, для которой необходим окислитель, представляем как

C₄₁H₃; 2) для реакции окисления полагаем, что (с учетом деградации-распада с образованием H₂O и CO₂) можно записать (все выкладки для стандартной температуры 25⁰C) :



Для этой реакции $41\Delta G(CO_2) + 1,5\Delta G(H_2O) - \Delta G_{ГК} - 83,5\Delta G(O_2) = 41\Delta G(CO_2) + 1,5\Delta G(H_2O) - (3-4)*10^3 = 0$.

После подстановки значений свободных энергий образования H₂O и CO₂ получаем для варианта $\Delta G_{ГК} = -3000$ ккал/моль:

$$-3864,525 - 85,02 - (-3000) = -949,545 \text{ (ккал/моль)}, \text{ и тогда}$$

$$\lg K = -\Delta G_r / 1,364 = 696,15.$$

Это значение константы для ГК как поликарбоновой оксикислоты представляется явно завышенным. Для простой реакции окисления углерода:



Кислородсодержащая оксикислота может отличаться от этой величины лишь в меньшую сторону порядка $\lg K = 30-40$. Далее проверим этот расчет, приняв $\Delta G_{ГК} = -4000$ ккал/моль. Для этого случая $\Delta G_r = +50,455$ и $\lg K = -37$, что абсолютно нереально, т.к. отвечает случаю невозможности окисления ОВ гуминовой природы. Наиболее близок к истине вариант расчета, когда $\Delta G_{ГК} = -3900$ ккал/моль, что соответствует $\lg K = 36,3$. Именно этот вариант наиболее правдоподобен, т.к. отвечает случаю достаточно высокой степени восстановленности и способности к окислению, но меньшей, чем для элементарного углерода. Можно было бы расширить интервал значений $\lg K = 1-40$. Однако определенно можно утверждать, что из-за вариаций структуры слагающих фрагментов и степени окисленности ГК величина $-(3920 \pm 20)$ ккал/моль наиболее реальна и соответствует интервалу значений $\lg K = 7-36,3$.

Достаточно очевидно, что энергия образования такой молекулы из элементов в 500-600 раз больше, чем энергия ассоциации-диссоциации с присоединением элементарного фрагмента к большому кластеру (ассоциату) ГК. Важно подчеркнуть, что эти выкладки дают основания принять гуминовую кислоту с массой 1 кДа и ее термодинамические свойства в качестве основного фрагмента (ФК) для континентальных вод в расчетах равновесий ассоциаций и комплексообразования с микроэлементами, а используя термодинамические свойства таких 1 кДа-молекул, рассчитывать свободные энергии образования комплексов металлов через свойства этого формального термодинамического

компонента (Хаазе, 1967, сс. 67-69; Пригожин, 1966) при всем многообразии реальных форм ассоциатов и комплексов.

О поверхностном натяжении на границе целлюлозная мембрана – раствор и о величинах свободной поверхностной энергии мицелла ОВ – раствор.

Для бислойных обратноосмотических мембран нами установлено, что капиллярное давление достаточно близко к величинам 3 – 3,5 атм. В качестве рыхлой подложки в двуслойных мембранах обычно используется ацетат-целлюлозные мембраны 0,2 мкм, т.е. радиус пор подложки, $r_1=0,1$ мкм, а в задерживающем слое 1 кДа-мембраны $r_2=0,0007$ мкм, и возникает значительное капиллярное противодавление, т.к. в соответствии с законом Лапласа, $\Delta p = 2\sigma(1/r_2 - 1/r_1)$. И для мембраны 1 кДа, отсюда, с учетом перехода к размерности поверхностного натяжения $1 \text{ дин/см} = 1 \text{ эрг/см}^2$ легко выразить величины атмосферного давления через соотношения $1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Н/м}^2$ и $1 \text{ атм (физ. атм)} = 1013250 \text{ дин/см}^2$. Отсюда преобразуем уравнение Лапласа в этих размерностях: $3,5 \cdot 1013250 \text{ дин/см}^2 = 2\sigma \text{ дин/см} \cdot (1/r_2 - 1/r_1) \text{ см}^{-1}$. При выражении радиусов пор задерживающего слоя и рыхлой подложки в см получим $3,5 \cdot 1013250 \text{ дин/см}^2 = 2\sigma \text{ дин/см} \cdot (0,14 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^5) \text{ см}^{-1} = 2\sigma \text{ дин/см} \cdot 1,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$. Отсюда $\sigma = 0,127 \text{ дин/см} = 0,127 \text{ эрг/см}^2 = 0,127 \cdot 10^{-7} \text{ Дж} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ кал}$. Отсюда следует вывод, что само капиллярное поднятие и взаимодействие на границе раствор – целлюлозная мембрана отличается весьма малой поверхностной энергией, не приводящей к дефрагментации молекул ГК при их проникновении через мембрану. Нами также выполнены расчеты величин избыточной свободной энергии для поверхности сферических молекул ГК разного размера с учетом радиусов кривизны для случаев малой величины поверхностного натяжения на границе ГК – раствор, которые показывают, что отсутствуют сколько-нибудь значимые энергетические вклады для молекул массой 1 кДа при $r = 7 \text{ \AA}$ (0,0007 мкм).

Выводы к подглаве:

1. Малые энергии присоединения простых молекул фульвокислот определяют стохастичность, подверженность массовой доли крупных ассоциатов флуктуациям гидродинамических условий и температуры при абсолютном доминировании мольных (но не весовых!) количеств во всех растворах именно фульвокислот с массой 500-1500 Да.

2. Энергии образования таких молекул из элементов в 500-600 раз больше, чем энергия ассоциации-диссоциации с присоединением элементарного фрагмента к большому кластеру (ассоциату) ГК. Наш анализ дает основания принять гуминовую кислоту с массой 1 кДа и ее термодинамические свойства в качестве основного фрагмента (ФК) для континентальных вод.

4.2. Результаты методических исследований фильтрации

Использование обратноосмотических мембран в целях исследования ММР имеет свои специфические особенности. Эти килодальтонные мембраны двуслойны и задерживающий слой с тонкими порами диаметром 15-60 Å в практике фильтрационного разделения компонентов обессоливанием расположен со стороны исходного раствора. Для увеличения коэффициента задержки фильтрация обычно производится при перемешивании (замене) исходного раствора, т.е. в режиме максимальной концентрационной поляризации. При условии, когда $C_1 \gg C_2$ и $C_2/C_1 \rightarrow 0$, $R \rightarrow 1$, и в таком режиме удается обессоливать фильтрат по всем растворенным компонентам. Эту особую область при каскадном фильтровании мы исследовали в своих экспериментах, для того, чтобы оценить доли обратноосмотической задержки и задержки, связанной с отделением крупных молекул и их ассоциатов по обычному механизму ситования. Из данных по возмущению стационарного состояния при фильтровании было очевидно, что интегральный коэффициент кажущейся задержки, R_{Σ} , есть сумма этих двух эффектов (табл. 5). Для получения информации об истинном ММР необходимо устранить обратноосмотическое обессоливание. В двуслойных мембранах, когда радиус пор подложки, $r_1 = 0,1$ мкм, а в задерживающем слое $r_2 = 0,0007$ мкм, возникает значительное капиллярное противодействие, и в соответствии с законом Лапласа, $\Delta p = 2\sigma(1/r_2 - 1/r_1)$ для мембран 1–10 кДа, оно близко к 3 атм. При обратноосмотическом обессоливании приходится преодолевать это капиллярное противодействие, фильтруя при больших перепадах приложенного давления. Если фильтровать через перевернутую двуслойную мембрану, направление приложенного давления совпадает с направлением капиллярного давления и эффективное фильтрование возможно уже при небольших приложенных давлениях порядка 0,1–0,5 атм. Это не исключает обессоливание, т.е. мембрана менее эффективно, но продолжает разделять растворенные

компоненты. Однако если фильтровать, кроме того, в режиме минимальной концентрационной поляризации, т.е. не перемешивать исходный раствор, мы переходим в режим с $R \rightarrow 0$, сформировав в рыхлом слое двуслойной мембраны область стационарно высокой концентрации, когда $C_1 = \max$. Если в этих условиях фильтрования $C_1 \neq C_2$, то этот эффект связан уже с обычной ситовой задержкой на фильтре. В таблице 5 показано, что фильтрование через обращенную мембрану значительно минимизирует величины интегральных коэффициентов задержки. Обращает на себя внимание, что для компонентов, присутствующих в растворе в виде нейтральных молекул, и в режиме обратноосмотического фильтрования (I) коэффициенты задержки невелики (H_4SiO_4 , H_4GeO_4), что свидетельствует в пользу версии об электрокинетическом механизме разделения на таких мембранах. В практике процессов фильтрования с минимальным разделением, поэтому предпочтителен режим тока течения, но не потенциала течения. Фильтрование через обращенную мембрану (слой рыхлой подложки со стороны исходного раствора, без перемешивания, режим II) обладает и тремя другими преимуществами: 1) отсутствует ассоциация молекул ОВ и их последующая задержка, вызываемая концентрированием их раствора над фильтром; 2) не искажается ММР, т.к. перемешивание провоцирует разрушение слабо связанных ассоциированных молекул, – лишь происходит их задержка в рыхлой подложке; 3) фильтрование при малых приложенных давлениях не вызывает деструкцию молекул в пределах поровых каналов. С учетом всех этих факторов кривые выведения $S_{орг.}$ и комплексов микроэлементов с ОВ существенно изменяются в области 60–15 Å, они становятся более пологими вплоть до мембраны 1 кДа.

При больших объемах фильтрования сформировавшийся слой осадка может сам выступать в качестве адсорбционно-осадительного барьера с хроматографическим разделением компонентов в этом слое (Алехин и др., 2011, Ильина и др., 2011, а и б). Наиболее ярким примером такого поведения осадка являются эксперименты с обратноосмотической (рис. 19, А) и такой же, но обращенной мембраной (рис. 19, Б). Наблюдается прогрессирующее разделение РЗЭ в серии последовательных порций фильтрата. Все спектры РЗЭ в фильтратах и исходных растворах нормализованы на их индивидуальную мировую распространенность для ее сглаживания в пробах континентальных вод. Однако мы видим (рис. 19, А), что в первых же пробах фильтратов

концентрации легких РЗЭ, вследствие обратноосмотической задержки существенно ниже, чем в исходных растворах. В случае обращенной мембраны в первых порциях фильтратов (рис. 19, Б) содержания и спектр редких земель близки к исходным. Этот факт можно было бы связать с высокими концентрациями коллоидов железа, для р. Палойоки, т.к. для консервативного оз. Игнатково (рис. 19, Б) с седиментационно выведенными коллоидами и поэтому существенно более низкими концентрациями железа подобный эффект не наблюдается. Однако по мере фильтрования в обоих случаях наблюдается постепенное увеличение концентраций РЗЭ в последовательных пробах фильтратов, и к концу экспериментов они не только возрастают в 2-10 раз, но и спектры редких земель полностью искажаются. На фоне общего увеличения их концентраций (очевидно, вследствие ионного обмена с макрокомпонентами Са и др.) в пределах мембраны растворы прогрессивно обогащаются нечетными РЗЭ (на фоне более значительной адсорбционной задержки четных РЗЭ). Такое значительное накопление в последних фильтратах нечетных редкоземельных элементов полностью обращает их обычный спектр – в этих растворах доминируют нечетные элементы с меньшей мировой распространенностью. Этот настораживающий факт требует обязательного выполнения следующего условия: необходимо фильтровать минимальные объемы и контролировать составы последовательных фильтратов. Фильтрация объемов до 1 л допустима только в случае необходимости анализа осадка и при больших количествах ОВ и коллоидов $Fe(OH)_3$ в водах минимизировать объем фильтрата в режиме перевернутой мембраны первыми 50-100 мл. По этим причинам, т.е. по причине проявления эффектов обратноосмотического концентрирования и в случаях, когда велики хроматографические эффекты разделения компонентов в слое сформировавшегося осадка, в таблицах 1–15 приложения такие результаты нами рассматриваются как аномальные, вызванные условиями фильтрования (такие результаты в таблицах приведены в скобках). В исходных растворах и в некоторых первых фильтратах после мембран с большим диаметром пор иногда наблюдается значительная дисперсия, что приводит к аномальным максимумам на кривых выведения (такие значения также приведены в скобках).

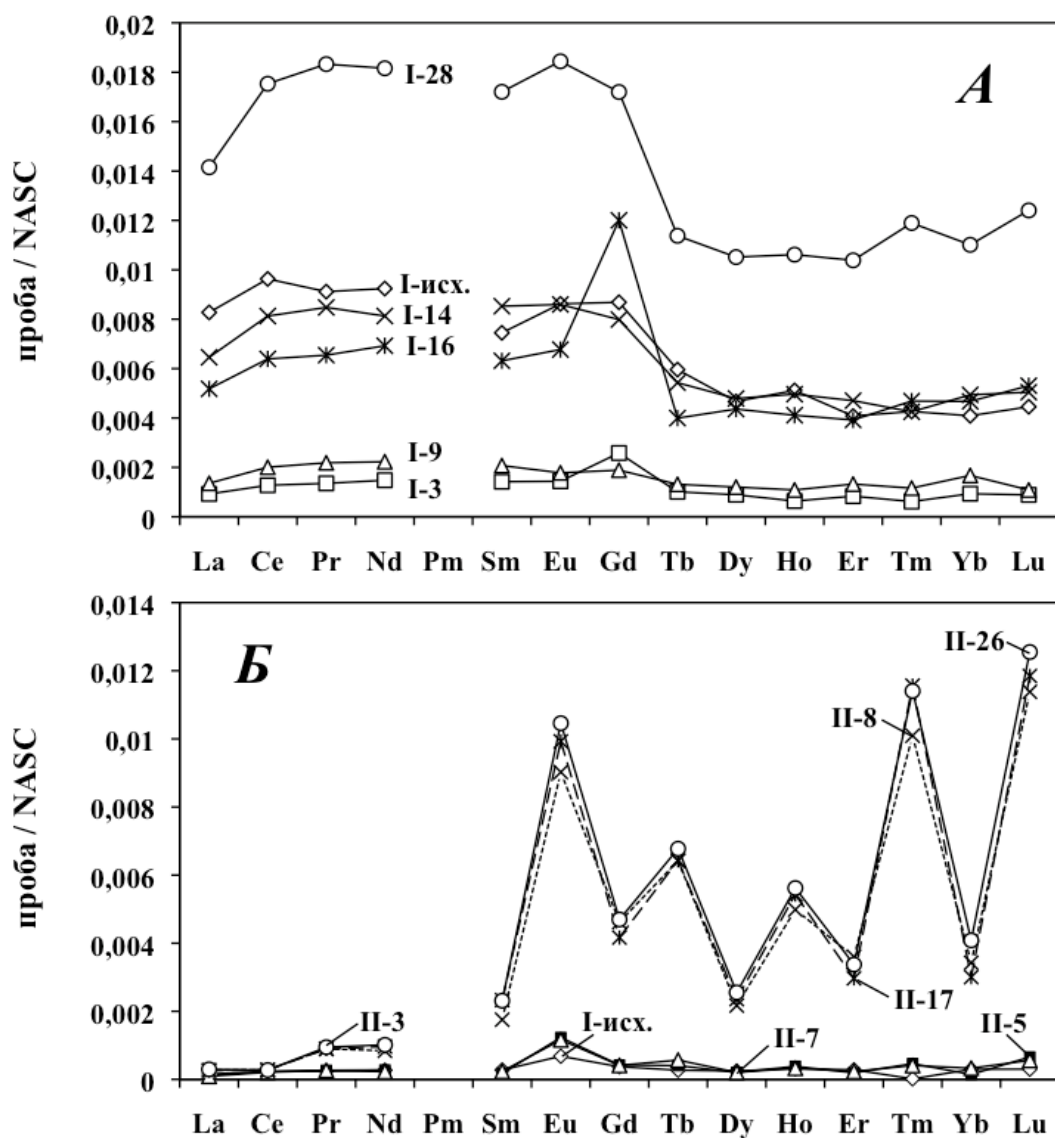


Рис. 19. Изменение нормализованных на сланец (NASC) спектров распределения редкоземельных элементов в серии последовательных (I-3, I-9, I-16 и т.д., I-исх. – исходный раствор) фильтратов в варианте обратноосмотического разделения (А) пробы KAR-2 (0,4 мкм→1 кДа) и в варианте обычного фильтрования (Б) для пробы Ign (0,4 мкм→10 кДа). II-3, II-7, II-8 и т.д. – составы последовательных фильтратов и II-исх. – исходный спектр распределения

Сравнение различных режимов фильтрования в серии методических экспериментов III (рис. 20-21) позволило сделать вывод – предпочтителен режим (III-3), когда обратноосмотическая мембрана перевернута и не осуществляется перемешивание фильтрата (не ретентата!!!).

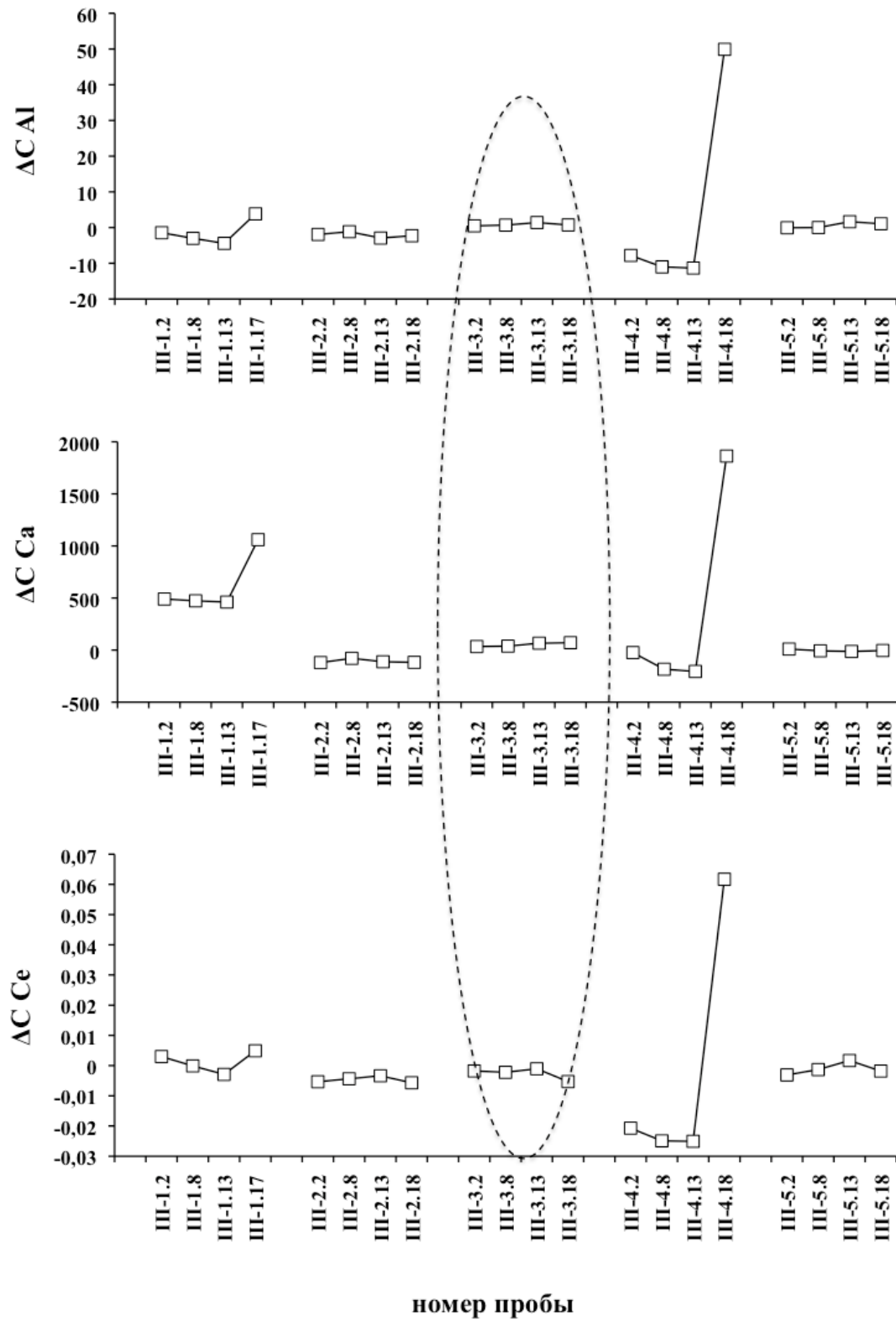


Рис. 20. Выведение Al, Ca, Se в серии III методических экспериментов

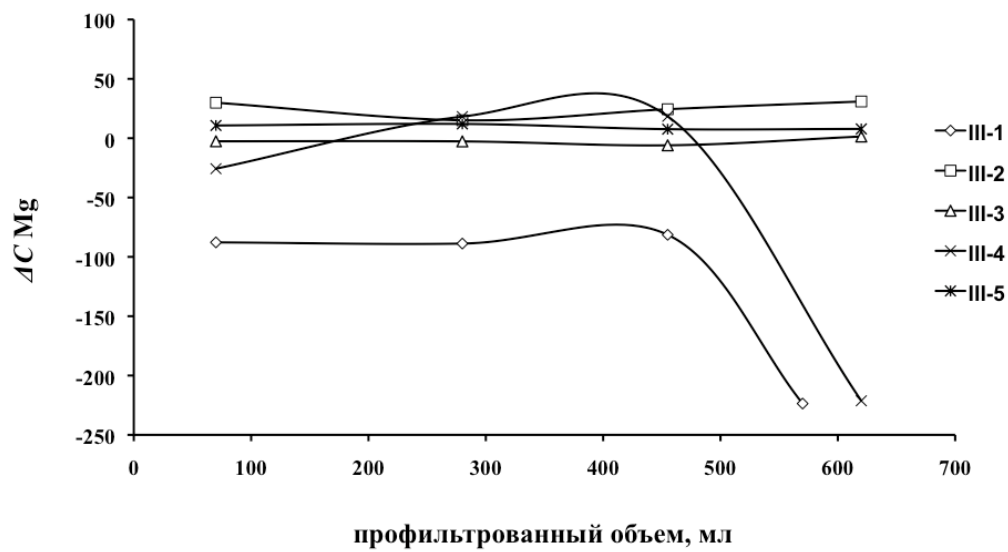


Рис. 21. Кривые выведения Mg в серии III методических экспериментов

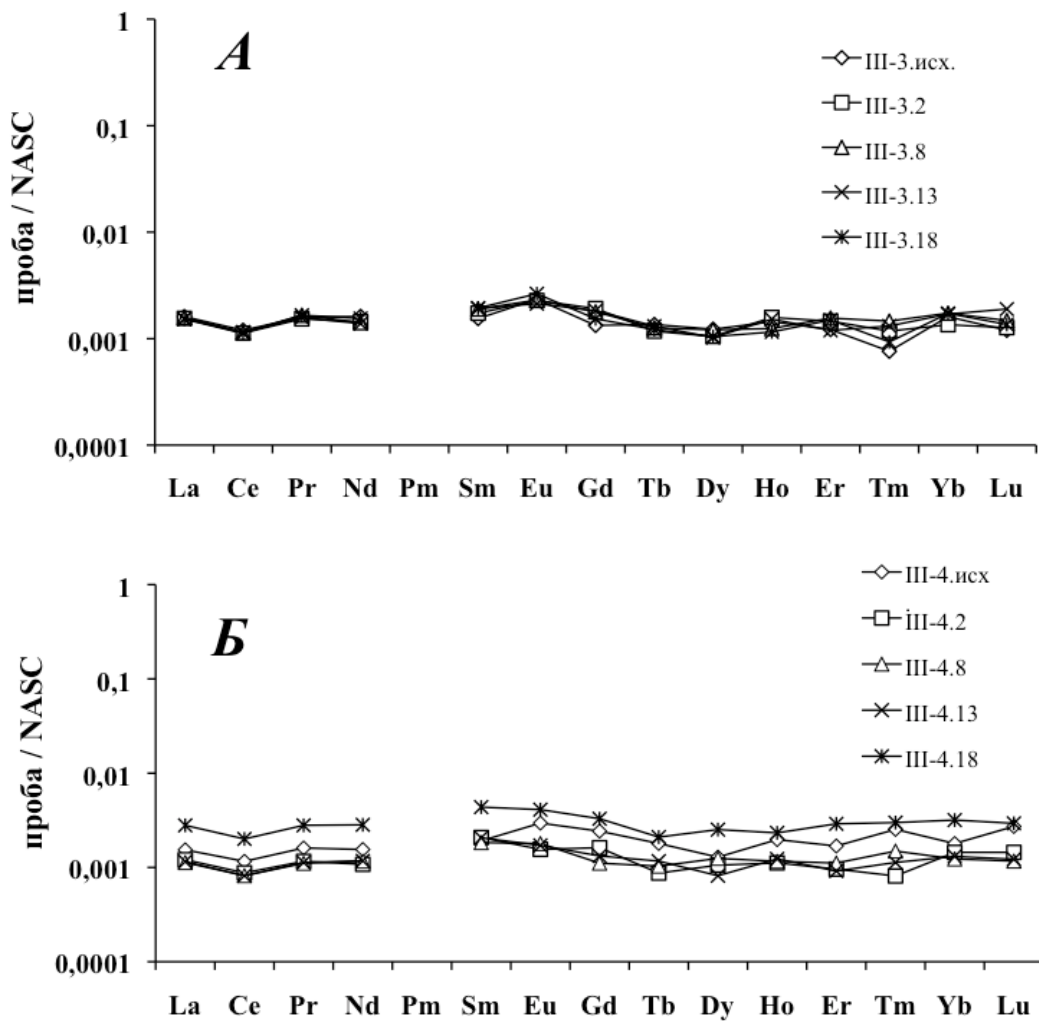


Рис. 22. Спектры РЗЭ последовательных фильтратов серий III-3 (А) и III-4 (Б) методических экспериментов

В серии последовательных фильтратов в этих экспериментах по дробной фильтрации очевидна высокая воспроизводимость спектров РЗЭ и значений их концентраций при фильтровании в варианте перевернутой мембраны (рис. 22, А), а также динамика искажения исходного спектра при фильтровании в режиме обратноосмотической задержки (рис. 22, Б).

Выводы к подглаве 4.2:

1. При изучении ММР ОВ речного стока предпочтительно использование ненапорной фильтрации из исходно больших объемов, а режимы ультрафильтрации и гиперфильтрации, в том числе через мембраны, должны учитывать явления обратноосмотической задержки, т.е. проводиться в варианте, не осложненном обессоливанием при минимизации объемов фильтрата. Для реализации этого режима каскадной фильтрации и управления стационарным состоянием при фильтровании нами рекомендуется осуществлять разделение на размерные фракции при стационарной и минимальной концентрационной поляризации, когда кДа-мембрана перевернута и не осуществляется перемешивание фильтрата.

2. Нетрадиционное использование обратноосмотических мембран позволяет получать неискаженные данные по ММР при каскадной фильтрации. При этом реализуется случай быстрой ненапорной фильтрации, исключая дефрагментацию ассоциатов в порах при преодолении значительного капиллярного противодавления в ассиметричных мембранах. В этом случае также минимизируется процесс ассоциации ГК в рыхлом слое подложки мембраны.

4.3. Результаты каскадной фильтрации

Основной массив результатов измерений содержаний макро-, микроэлементов, растворенного органического вещества, значений рН, кондуктометрических измерений солености природных вод, их фильтратов и диализатов представлен в табл. 3-16 Приложения.

Исследуемые нами речные и озерные воды являются нейтральными с рН от 6 до 7, болотные воды и почвенный раствор являются кислыми с рН 3-5. Во всех случаях при каскадной фильтрации значения рН постепенно

увеличиваются на 0,5-1,0 единицу по мере фильтрования от 100 мкм до 1 кДа. И обычно рН, измеренное in-situ на 0,3-0,8 единицы выше, чем в фильтрате 100 мкм, измеренное в лаборатории (рис. 23), особенно для исходных близнейтральных вод.

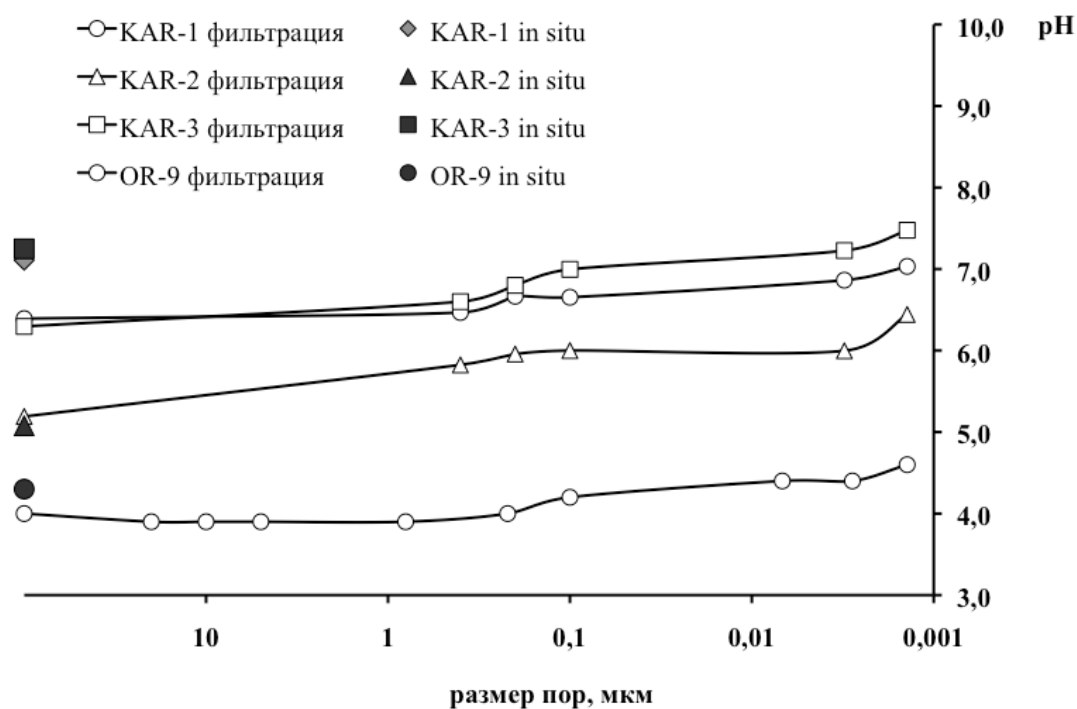


Рис. 23. Значения рН, измеренные в фильтратах и в пробах in-situ.

Эти факты свидетельствуют, что при измерениях in situ в водотоках, болотных водах и почвенных растворах мы сталкиваемся со случаем стационарно поддерживаемой кислотности как результата определенных темпов окисления части $C_{орг.}$ и процессов динамического водообмена. Доля легко окисляемой растворенной органики в отобранной пробе не исчерпана, и процесс окисления продолжается с образованием растворенной углекислоты. Этим мы объясняем систематическое различие между рН фильтрата после предфильтра (100 мкм), и во всех случаях более низкие значения рН в первых фильтратах по сравнению со значениями, полученными in situ. Подщелачивание в серии каскадных фильтратов, начиная с 1 мкм, мы связываем с частичным выведением на фильтрах именно ГК, способных к кислотной диссоциации при уменьшении общей концентрации ОБ в результате частичного выведения на фильтрах. По нашим данным эти закономерности, в той или иной степени, наблюдаются всегда.

Катионно-анионный дисбаланс неорганических ионов $((\Sigma^+ - \Sigma^-) / \Sigma^+)$, вычисленный для всех проб, составляет $\leq 0,1$. Только в болотных водах и почвенном растворе, очень богатых органическим веществом, наблюдается дефицит анионов $(\Sigma^+ - \Sigma^-) / \Sigma^+ = 0,4-0,5$, однако это значение коррелирует с концентрациями ОВ в фильтраатах и ультрафильтраатах, как изложено в (Vasyukova et al., 2008). Содержание растворенного ОВ в реках составляет 10-20 мг/л, в озерах, болотах и почвенном растворе 5-20 мг/л, 20-60 мг/л, и 120-150 мг/л, соответственно.

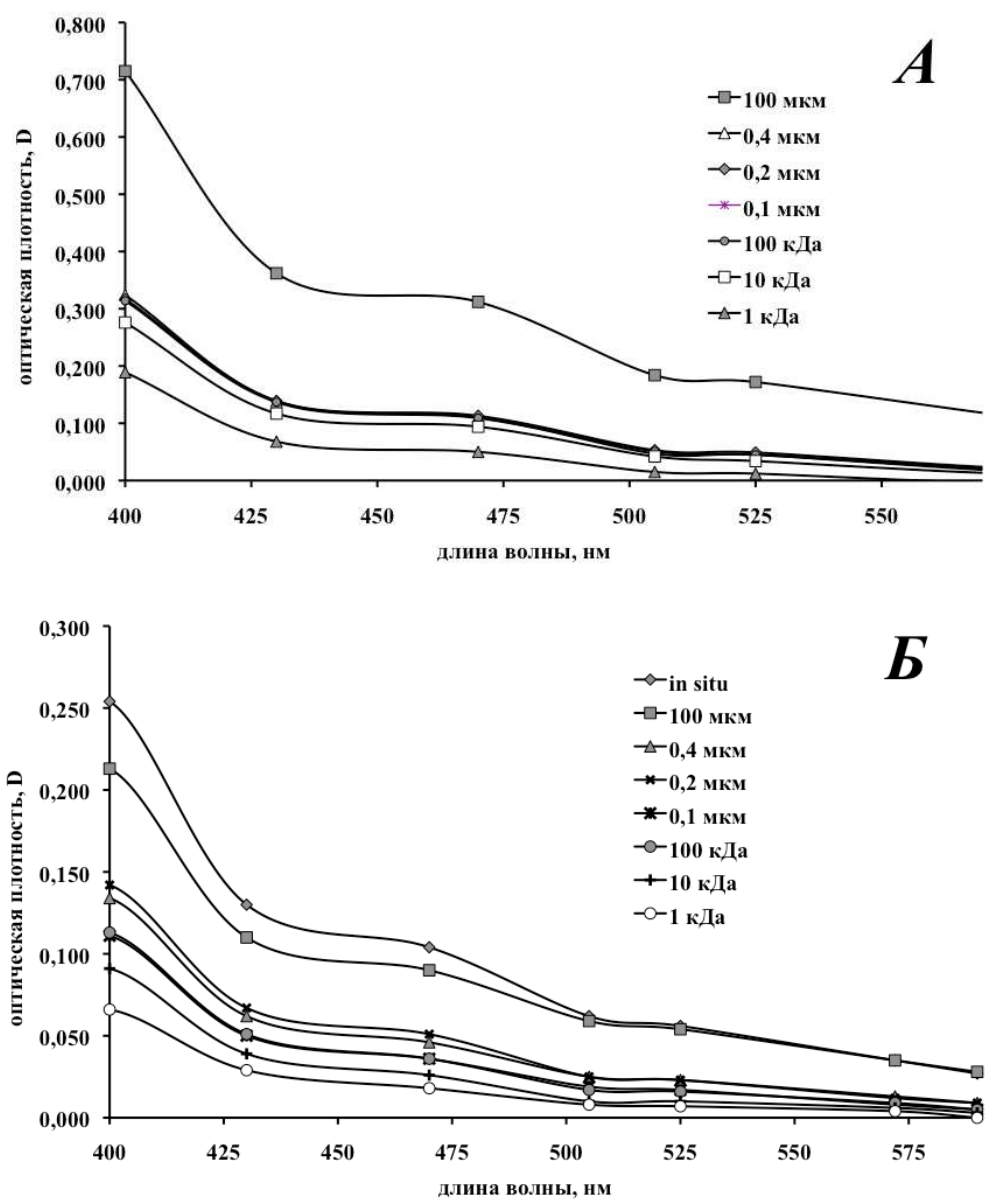


Рис. 24. Распределение спектров поглощения РОВ при каскадной фильтрации (А – устье р. Сеньга, Б – среднее течение р. Палойоки)

Для исследования **спектрофотометрических характеристик** в полевых условиях производились измерения оптической плотности водных проб в интервале длин волн 400-655 нм. Спектрофотометрические характеристики исходных проб и фильтратов показывают закономерное различие во всем спектральном диапазоне видимой области (рис. 24).

Наблюдается снижение оптической плотности (и цветности) от исходной пробы к последнему фильтрату (рис. 24), что позволяет использовать спектрофотометрию как один из способов контроля достоверности данных по ОВ именно гуминовой природы в полевых и лабораторных условиях.

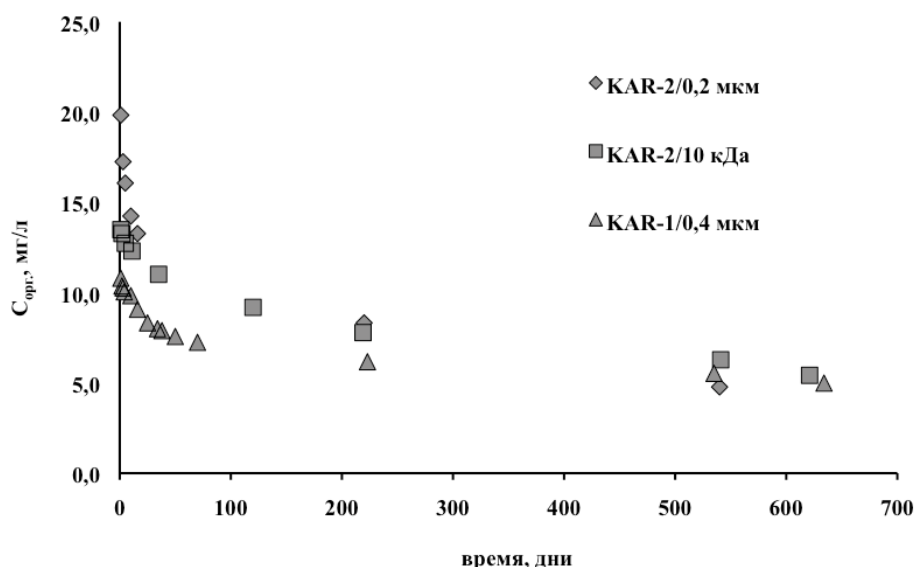


Рис. 25. Уменьшение концентрации растворенного $C_{орг}$ гуминовой природы при стоянии на свете пробы питающего болота и устья р. Палойоки.

Спектрофотометрический мониторинг ОВ проб, хранящихся в темноте в течение около 1,5 лет, показал неизменность их оптической плотности для всех проб точек KAR-1, KAR-2, KAR-3, прошедших через фильтры 0,1 мкм, 100 – 1 кДа, что свидетельствует о сохранности в них РОВ. У фильтратов, содержащих частицы ОВ более 0,1 мкм по диаметру, наблюдалось медленное снижение оптической плотности и образование осадка. При пересчете от оптической плотности на $C_{орг}$ гуминовой природы, концентрация $C_{орг}$ понижается в среднем на 20%. При этом в пробах фильтратов, хранящихся на свету, уже в первые дни наблюдалось значимое уменьшение оптической плотности. За 20 месяцев концентрация $C_{орг}$ растворенного ОВ уменьшилась (рис. 25) на 60-90% (при пересчете с оптической плотности), что свидетельствует о деградации РОВ, а также совместной коагуляции и

осаждении. Потеря растворенного $C_{орг.}$ наиболее интенсивно проявлялась в первые месяцы стояния пробы на свету.

Подобные исследования позволяют решать вопросы кинетики трансформации РОВ в речном стоке.

При стартовых высоких содержаниях растворенного и взвешенного ОВ в фильтрах наблюдается неустойчивость на кривых выведения $C_{орг.}$, связанная с коагуляцией. При этом велика дисперсия оптической плотности, особенно в варианте параллельной фильтрации исходной пробы через фильтры с различным диаметром пор. Использование каскадной фильтрации предпочтительно, так как это минимизирует дисперсию в серии последовательных фильтратов, однако значительно более затратно по времени.

На рис. 26 представлено распределение органического углерода по профилю ручья Восточный. Поведение ОВ довольно закономерно: происходит уменьшение содержания $C_{орг.}$ «сверху вниз» - от почвенного раствора (OR-9) через питающее болото (OR-6), малые озера (OR-5, OR-4, OR-3), по самому ручью (OR-2, OR-7, OR-1) к депонирующему озеру (OR-8). Причем уменьшение концентраций происходит скачкообразно на переходе от OR-9 к OR-6 и от OR-1 к OR-8. Между точкой OR-6 и OR-1 вариации $C_{орг.}$ (ГВ) незначительны.

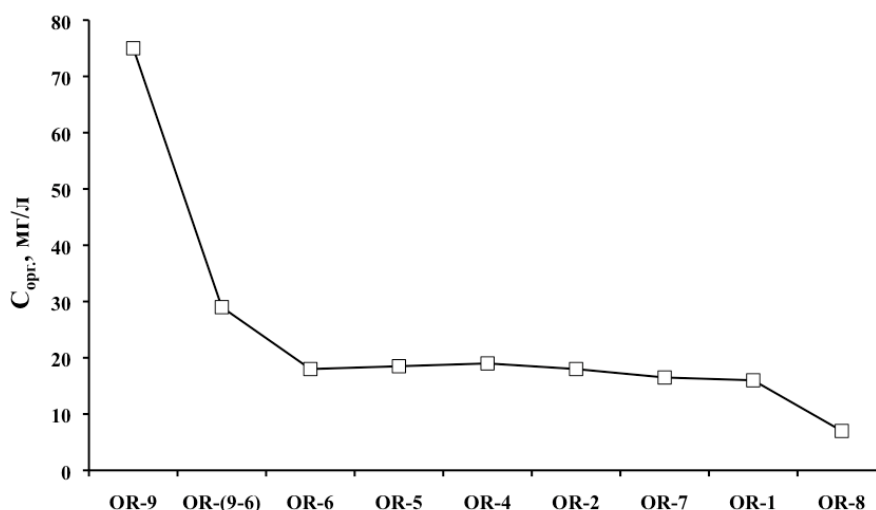


Рис. 26. Распределение содержания $C_{орг.}$ гуминовой природы в воде по профилю ручья Восточный от почвенного раствора верхового болота (OR-9) к депонирующему озеру (OR-8)

Так же по профилю ручья уменьшается содержание растворенного азота и отношение C/N (табл. 4). Данное отношение указывает на качественный состав ОВ. В точке OR-9 величина C/N , равная 104, близка к соотношению этих

элементов в биомассе хвойных растений, что свидетельствует о том, что в составе растворенного органического вещества доминируют слабоизмененные (гумифицированные) компоненты опада ели и сосны (так называемый лигно-целлюлозный комплекс).

Таблица 4. Концентрации азота, величины соотношений C/N и средневесовые ММ для точек пробоотбора.

точка отбора	N, мг/л	C/N	средневесовая ММ
Seng-1	1,47	16	970
Seng-2	1,11	23	960
Ign	0,58	21	920
OR-9	0,49	104	1260
OR-6	0,33	58	1020
OR-1	0,34	48	1010
OR-8	0,18	24	960
KAR-1	0,42	26	910
ZPBL-1	0,54	72	1080

Пробы воды из верхнего озера (OR-6) и устья ручья (OR-1) резко отличаются от почвенных вод качественно, но практически не отличаются между собой по содержанию $C_{орг.}$ и растворенного азота. Вероятно, это может быть связано с типом биомассы болота (различные виды сфагновых мхов), разложение мортмассы которых формирует состав РОВ. Одинаковый качественный состав РОВ в водах верхнего озера и устья дренирующего его ручья указывает на то, что водный баланс водотока формируется главным образом за счет вод верхового болота, а поступление органических соединений в ручей с водами, дренирующими склоны его долины, играет подчиненную роль.

Вода оз. Ципринга по сравнению с водами водосборного бассейна ручья обеднена РОВ и азотом. Соотношение C/N, равное 24, характерно для мортмассы растительного сообщества водных экосистем (макрофиты и фитопланктон) и продуктов ее гумификации. Следовательно, можно говорить о том, что ОВ озера имеет автохтонное происхождение, а вклад аллохтонного ОВ речного стока является подчиненным.

Результаты анализа РОВ, полученные для ручья, вытекающего из болота переходного типа (ZPBL-1), показывают, что по $C_{орг.}$, азоту и соотношению C/N состав ОВ занимает промежуточное положение между почвенными водами (OR-9) и водами верхнего озера (OR-6).

Аналогичный анализ результатов по р. Палойоки (KAR-1) представляет затруднения, т.к. высокое содержание нитратного азота (на порядок превышающее его содержание в других объектах Карелии) говорит о сильном влиянии антропогенного фактора на участке отбора проб воды. Но по параметру C/N (42) эта точка занимает промежуточное значение между OR-6 и OR-8, что говорит, с одной стороны, о довольно значительном вкладе автохтонного ОБ, а с другой – о заметном привносе аллохтонного ОБ от питающих болот.

Вариации значений средневесовых молекулярных масс незначительны, но последовательно снижаются от точки OR-9 к OR-1, причем значимо на переходах от OR-9 к OR-6 и от OR-1 к OR-8, что также указывает на закономерное изменение степени ассоциированности ОБ.

На основании полученных данных для ручья Восточный можно сделать выводы о характере трансформации РОВ на данном участке: почвенный раствор - питающие болота и озеро – ручей - озеро. Существует 3 основных источника поступления ОБ:

- РОВ, источником которого являются продукты разложения растительного опада наземной растительности (OR-9);
- РОВ олиготрофных болот и дренирующих их ручьев;
- РОВ крупных и глубоководных водоемов (оз. Ципринга).

Доминирующий вклад вносит автохтонное ОБ, образующееся в ходе трансформации мортмассы макрофитов и фитопланктона.

Если предположить, что скорость реакций комплексообразования высокая, то тогда на каждом из этих участков будет происходить трансформация форм металлов, присутствующих в растворе.

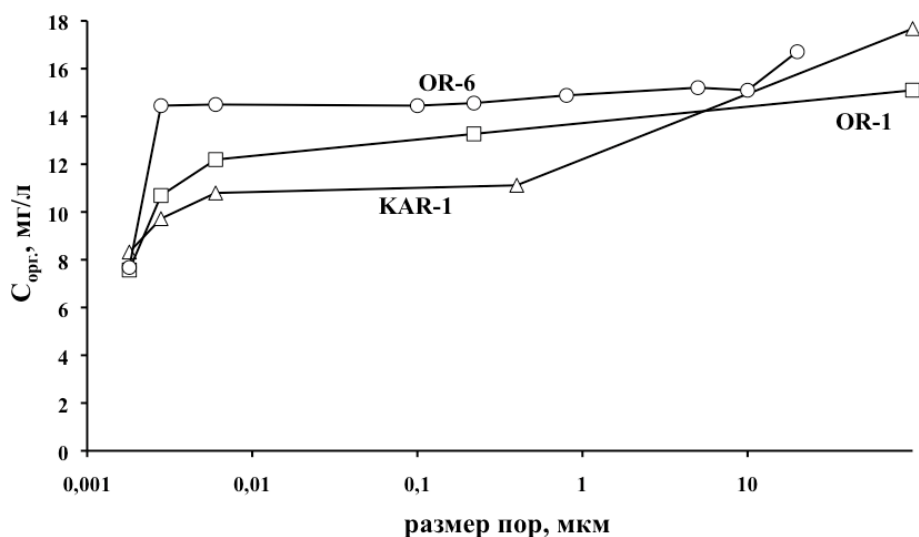


Рис. 27. Распределение $C_{\text{орг.}}$ гуминовой природы по фильтратам проб: KAR-1 – среднее течение р. Палойоки; OR-1 – устье руч. Восточный; OR-6 – верхнее озеро руч. Восточный (2009 г.)

Для проб KAR-1 (среднее течение р. Палойоки) и OR-9 характерен высокий массовый процент выведения **органического вещества** на фильтрах с диаметром пор в первые доли микрометра (0,4 мкм и 0,1 мкм) (рис. 27), однако даже после фильтра 1 кДа содержание органического вещества для этих проб составляет 47 и 8 масс.%, соответственно. На рис. 28 представлены диаграммы массового распределения органического вещества в процентном соотношении от общего содержания в пробе KAR-1 – среднего течения р. Палойоки (август 2008 г. и июль 2009 г.) и питающего болота (KAR-2/08). В обоих случаях велика массовая доля низкомолекулярного РОВ (а его мольная доля абсолютно доминирует), и присутствует заметная весовая доля высокомолекулярного ОВ, обусловленная большим вкладом в баланс масс плоскостного смыва. Необходимо отметить, что круговые диаграммы массовой доли фракций различной размерности (рис. 28, рис. 1-15 Приложения) хорошо демонстрируют весовые доли фракций, но отнюдь не мольные доли молекул разного размера. Так как молекулярные веса пропорциональны кубу диаметра молекул, то для ассоциата молекул диаметром 0,2 мкм и для молекулы массой 10 кДа диаметр около 3 нм ($2 \cdot 10^{-3}$ мкм), различие в молекулярных массах составляет 6 порядков: $8 \cdot 10^{-3}$ мкм³ и $8 \cdot 10^{-9}$ мкм³. Из этого сопоставления очевидно, что массовые доли для молекул различной крупности создают иллюзию близкой распространенности молекул разного размера. На самом деле мольная

концентрация низкомолекулярных фульвокислот на много порядков выше, что важно учитывать при рассмотрении процессов комплексообразования и их совместного транспорта с микроэлементами. Мольные доли фульвокислот и их моляльные концентрации во всех типах природных вод, даже в обстановке болот, абсолютно доминируют, и с ними связано основное комплексообразование.

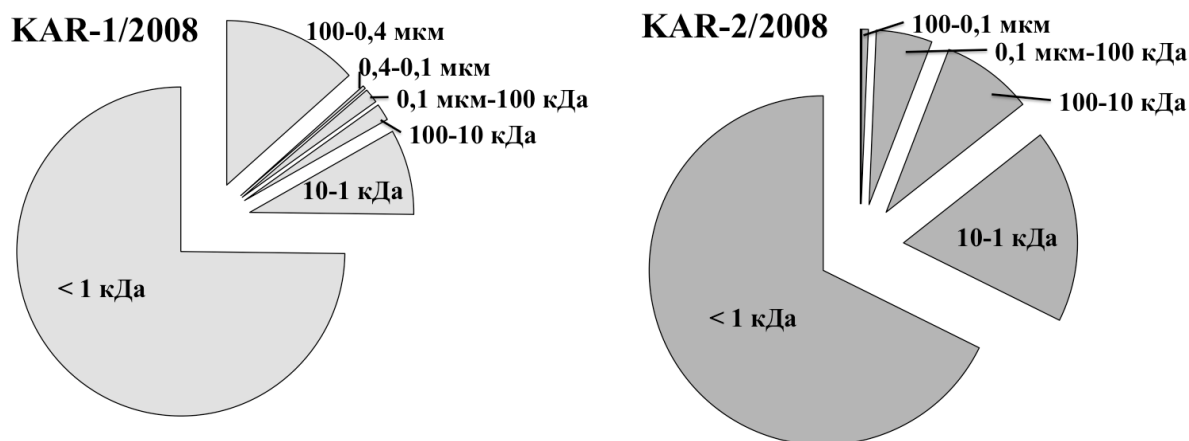


Рис. 28. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям пробы среднего течения (KAR-1) и питающего болота (KAR-2) р. Палойоки

Методом **высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)**, проб, профильтрованных через фильтр (0,2 мкм) и сконцентрированных на колонках, помимо доминирующих фульвокислот, для оз. Ципринга установлено наличие ароматических кислот и их содержания (в мкг/л): галловой – 0,11; фталевой – 1,05; пирокатехиновой – 0,62; п-гидроксобензойной – 0,045; ванилиновой – 0,18; салициловой – 3,83; феруловой – 0,025; бензойной – 1,79; коричневой, а также щавелевой, уксусной, лимонной и винной кислот, суммарная молярная концентрация которых, однако, меньше молярной доли низкомолекулярных фульвокислот. Молекулярно-массовое распределение ОВ гуминовой природы в водных растворах нами исследуется методами хроматографии и разделения каскадной фильтрацией при построении фрактограмм, как функций распределения по диаметрам и массам молекул. Спектры молекулярных масс гуминовых и фульвокислот в водах рек и почв достаточно широки, непрерывны (0,5 – 500 кДа), плохо воспроизводимы. Главная часть комплексов представлена истинно растворенными формами. Поэтому не наблюдается сколько-нибудь заметного выведения микроэлементов

в виде фульватных комплексов вплоть до фильтров 1–10 кДа. Методом ВЭЖХ показано, что доминируют молекулы с массой около 1 кДа (рис. 29, табл. 4). В выражениях для констант комплексообразования присутствуют мольные (не весовые!) концентрации ОВ. Так в интервале 0,2 мкм–10 кДа (0,0028 мкм) при сохранении весовой концентрации на уровне 5,2 мг/л $C_{орг}$. 8 молекулам с массой 5200000 соответствуют 4400000 молекул ОВ с массами 10 кДа. Таким образом, в речном стоке именно мольные концентрации фульвокислот ответственны за основной перенос микроэлементов, а не адсорбция на крупных молекулах ОВ, ММР которых может быть объективно изучено методами каскадного фильтрования.

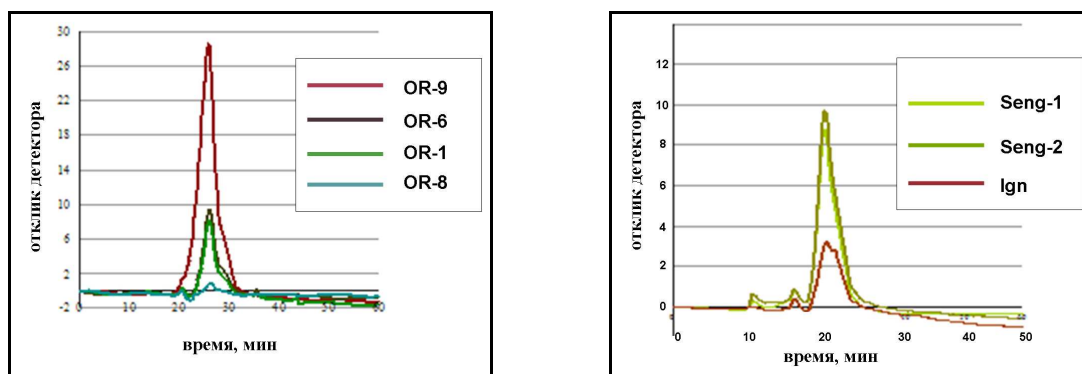


Рис. 29. Распределения средневесовых молекулярных масс, ММ ГК в фильтратах 0,2 мкм для точек пробоотбора вод в Сев. Карелии (слева) и Владимирской Мещёре (справа), определенные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

Достаточно информативны графики скореллированности изменений коэффициентов задержки ($R=1-C_{проб}/C_{исх}$) микроэлементов и элементов-коллекторов (ОВ и коллоиды гидроксида железа). Для среднего течения р. Палойоки (рис.30, А; Б) практически отсутствует выведение микроэлементов при двукратном уменьшении концентраций $C_{орг}$ в крупных фракциях речного стока. Это свидетельствует о незначительности доли микроэлементов, адсорбционно связанных в водах с крупными агрегатами молекул ОВ. В дальнейшем, по мере увеличения относительной доли истинно растворенного ОВ (фульвокислот) наблюдается согласованное изменение коэффициентов задержки и доли выводимого $C_{орг}$. Это подобие в значительной степени связано с совместным выведением микроэлементов (и железа) на крутом участке зависимости в виде крупных ассоциатов с ОВ (рис. 30, А). Значительное

выведение микроэлементов для тонких фильтров также сопровождается аналогичной по величине задержкой ОВ. Это область преобладания комплексов фульвокислот с микроэлементами (на рис. 30, А верхние точки). Элементы подобные Са (Na, К, Mg) имеют коэффициенты задержки, $R=0$, т.е. не выводятся на фильтрах, вплоть до мембраны 1 кДа. Наблюдается лишь небольшая задержка стронция. Более закономерны корреляции между коэффициентами задержки железа с $C_{орг.}$ и многими микроэлементами. Значительная скореллированность наблюдается только между железом и элементами-гидролизатами. Связь между коэффициентами задержки $C_{орг.}$ и Fe значительно более слабая. Существенное выведение железа в виде коллоида $Fe(OH)_3$ не сопровождается аналогичным по масштабам выведением ОВ. Оно накапливается и выводится, главным образом, в последних фильтрах. В консервативном объекте сравнения (оз. Игнатково) в процессе естественного выведения уже достигнуто седиментационное стационарное состояние, при котором доли крупных коллоидных частиц из растворов выведены. Поэтому на кривых корреляций в области крупных размеров пор в фильтрах не наблюдаются значимые коэффициенты задержки как при сравнении с железом (рис. 31, Б), так и с $C_{орг.}$ (рис. 31, А). Существенное выведение наблюдается только для области килодальтонных фильтров. Этот неожиданный вывод приводит нас к очевидному заключению: для сравниваемых регионов спектры концентраций микроэлементов весьма подобны (рис. 38), а распределение элементов по отдельным фракциям крупности целиком определяется локальными различиями в гидрологических режимах. При близких исходных концентрациях взвешенного и растворенного ОВ, а также коллоидов гидроксидов железа, особенности ММР в отдельных точках пробоотбора в основном обусловлены динамикой водных потоков.

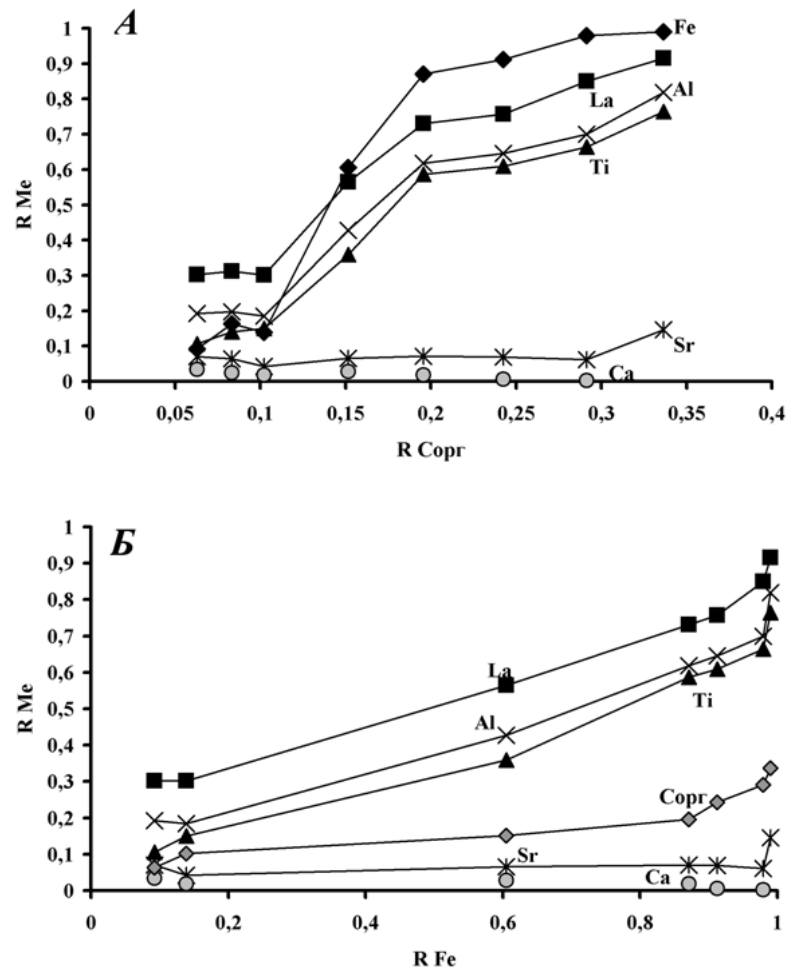


Рис. 30. Парные корреляции коэффициентов интегральной задержки (R) микроэлементов – $C_{орг}$ (А) и Fe (Б) в сериях последовательных фильтратов для среднего течения р. Палойоки

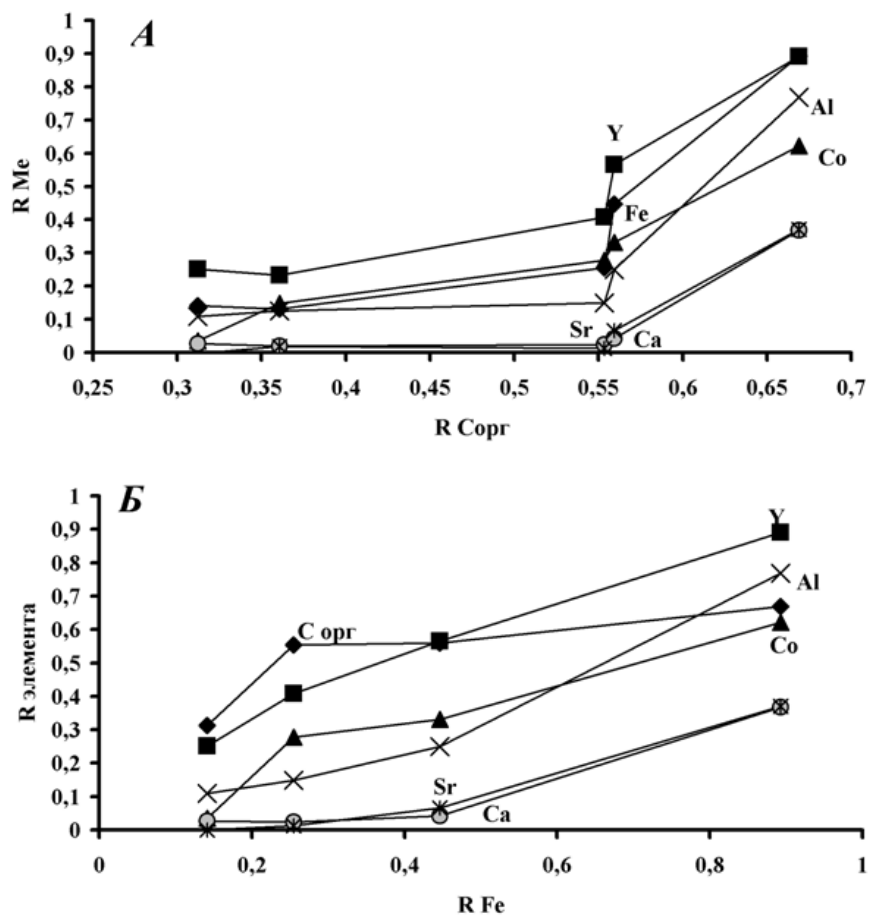


Рис. 31. Парные корреляции коэффициентов интегральной задержки (R) микроэлементов – C_{орг}. (А) и Fe (Б) в сериях последовательных фильтратов для оз. Игнатково

При детальном рассмотрении результатов полиэлементного анализа фильтратов различных проб сравниваемых регионов можно выделить несколько групп элементов, которые имеют определенный (сходный, подобный) характер выведения при каскадной фильтрации.

Нами выделяются 4 **группы элементов** по корреляциям с кривыми выведения ОВ и железа и динамике задержки на фильтрах с разным размером пор.

К первой группе относятся элементы, адсорбционно связанные с коллоидами гидроксидов Fe. Это в первую очередь легкие редкоземельные элементы (табл. 5), элементы-гидролизаты: Al, Ti, Zr, V, Mn, Co, а также Pb (рис. 32), для которого, очевидно, доминируют устойчивые гидроксокомплексы, в том числе адсорбционные. В речных и, частично, болотных водах, по нашим данным, до 50-80% железа находится в высокомолекулярной коллоидной форме и эффективно выводится с этими элементами на фильтрах с размером пор до 0,1

мкм и несколько менее. При этом мы учитываем, что кривые выведения (% выведения) железа в коллоидных формах для всех водотоков имеют достаточно характерную (рис. 33) и подобную форму, свидетельствующую о преобладании коллоидных частиц с размером 0,1-1 мкм. Несмотря на сложный характер самой кривой выведения железа на отдельных фильтрах, % выведения элементов-гидролизатов во всех фильтрах (рис. 32) с железом весьма хорошо коррелирует.

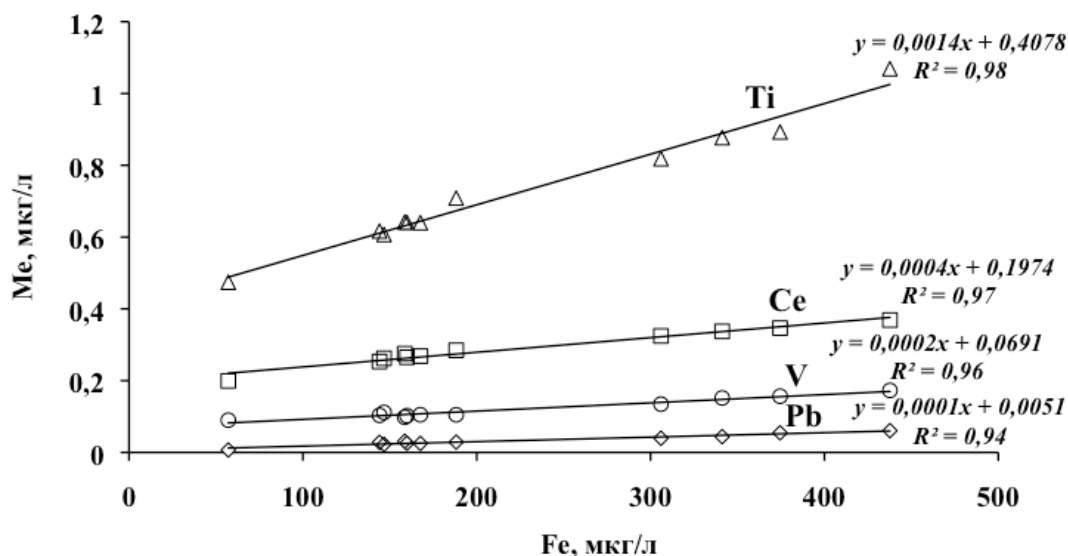


Рис. 32. Скореллированность выведения Pb, Ce, Ti, V с коллоидами гидроксида железа для 11 фильтратов руч. Восточный

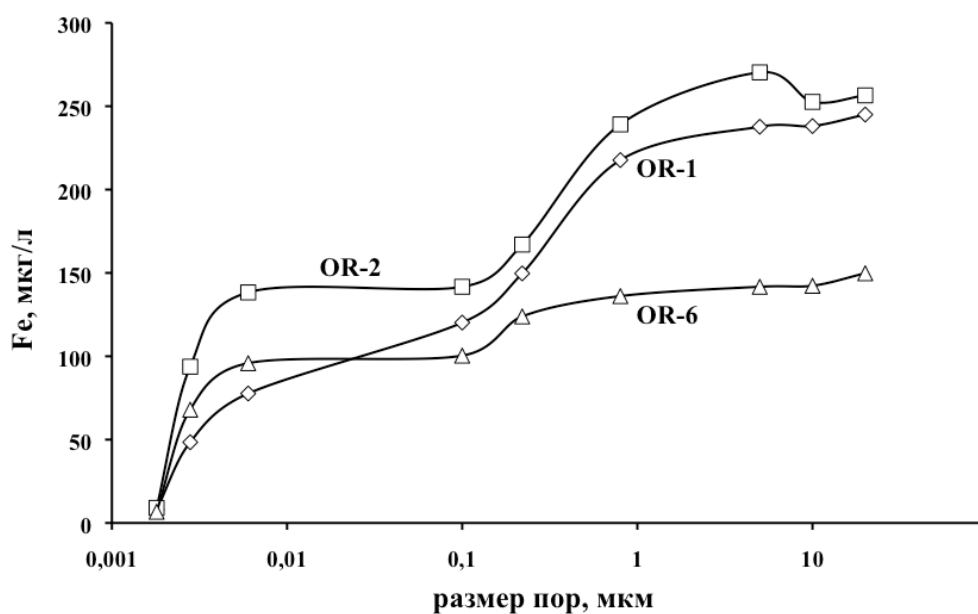


Рис. 33. Распределение железа в фильтрах (OR-1 – устье руч. Восточный, OR-2 – нижнее озеро руч. Восточный, OR-6 – верхнее озеро руч. Восточный)

Более сложным закономерностям подчиняется выведение РЗЭ (TR). Легкие РЗЭ весьма хорошо коррелируют с выведением железа, хуже – средние по массе, и практически отсутствует корреляция с тяжелыми РЗЭ, которые, очевидно, преимущественно мигрируют в других формах. В качестве примера мы используем руч. Восточный, но выявленные закономерности имеют общий характер для всех водотоков сравниваемых регионов.

Табл. 5. Значимость (R^2) коэффициентов парной корреляции TR-Fe при совместном выведении РЗЭ с коллоидами $Fe(OH)_3$ по 11 фильтрам устья руч. Восточный

элемент	R^2	элемент	R^2
Y	0,93	Gd	0,67
La	0,94	Tb	0,66
Ce	0,965	Dy	0,73
Pr	0,96	Ho	0,45
Nd	0,91	Er	0,65
Sm	0,91	Tm	0,175
Eu	0,735	Yb	0,235
		Lu	0,09

Во вторую группу входит сложный набор микроэлементов, образующих высокомолекулярные комплексы вместе с железоорганическими: Fe, Al, V, Ni, Ga, Y, Zr, Nb, Ba, частично La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Er, W, Bi, Th. Эта традиционно выделяемая в литературе и переменная по составу группа наиболее комплексна и спорна. В этом случае распределение элементов в последовательных фильтрах достаточно хорошо коррелирует также и с кривыми выведения ОВ (рис. 34), но кривые выведения по отдельным точкам водосборных бассейнов неустойчивы, что свидетельствует о сложном характере их адсорбционного поведения на крупных фракциях коллоидов гидроксидов железа и с агрегатами ОВ. В процессе фильтрации происходит их совместная задержка на фильтрах, но главная часть связана с РОВ, причем основная доля элементов, по нашему мнению, связана с ассоциатами ОВ в адсорбционные комплексы. Тем не менее, сами попарные корреляции этих элементов (рис. 35) достаточно устойчивы, что свидетельствует именно об их совместном транспорте в определенных обстановках.

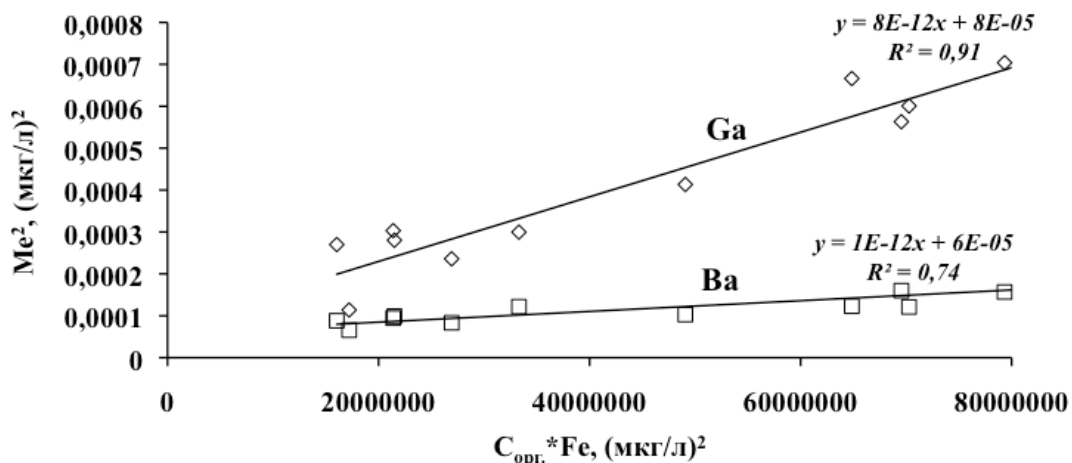


Рис. 34. Скореллированность выведения Ga (C^2) и Ba (C^2) с коллоидами гидроксида железа и РОВ ($C_{\text{Fe}} * C_{\text{Сорг}}$)

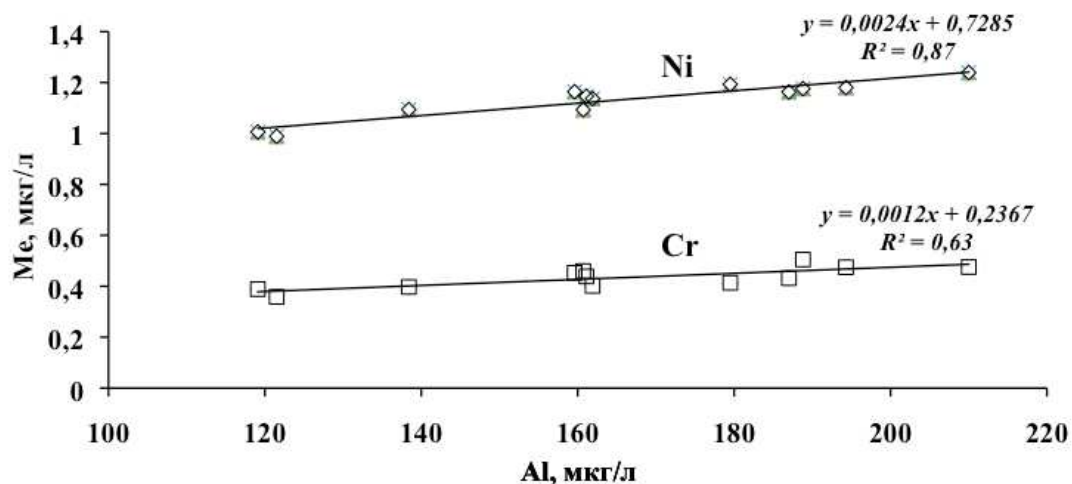


Рис. 35. Парные корреляции выведения между элементами 2 группы

Третью группу представляют элементы, имеющие несколько другой характер выведения при каскадной фильтрации – частично или преимущественно закомплексованные с низкомолекулярным ОВ (Cr, Cu, Ni, Co, Hf, Lu, Eu, Tm, Th, U). Редко происходит их полное осаждение на первых ступенях фильтрации. Основной спад концентраций наблюдается в последних фильтраатах (1-10 кДа) (рис. 36). Это означает, что основная доля этих микроэлементов часто находится в комплексах с низкомолекулярным ОВ (ФК), однако для них частично наблюдается и предварительное адсорбционное выведение с коллоидами гидроксидов Fe.

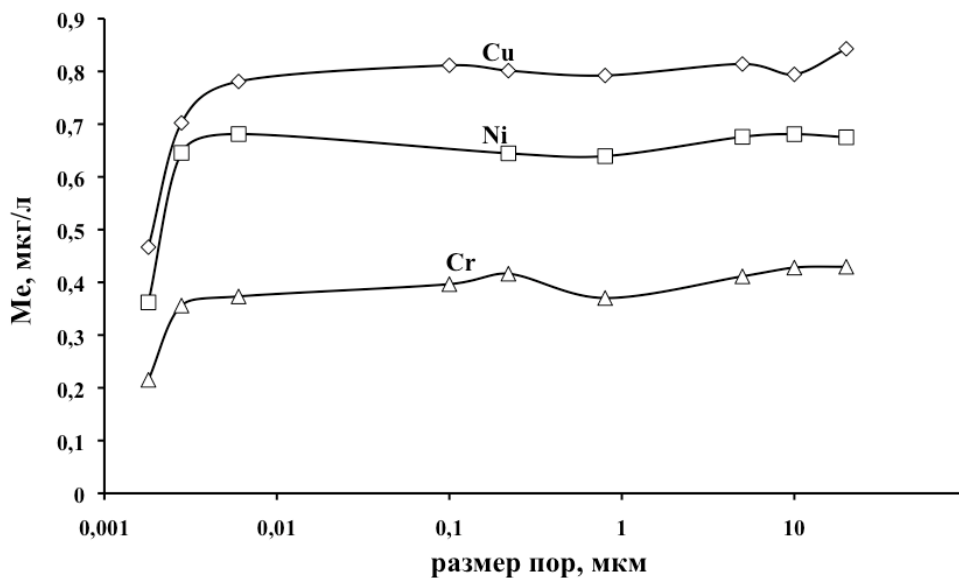


Рис. 36. Распределение Cu, Ni, Cr в фильтратах в устье руч. Восточный

Элементы четвертой группы – Si, K, Na, Zn, Rb, Cs, Sc – в основной части незакомплексованы с ОВ, т.е. не выводятся в течение каскадной фильтрации (рис. 37). Эта группа также включает в себя и комплексы с низкомолекулярными органическими кислотами, фульво- и карбоновыми. Достаточно очевидно, что выведение кремнезема с ОВ не происходит и доминирующей формой является истинно растворенная неполимеризованная кремневая кислота (до 4,5 мг $\text{SiO}_2/\text{л}$), по которой воды водотоков не насыщены.

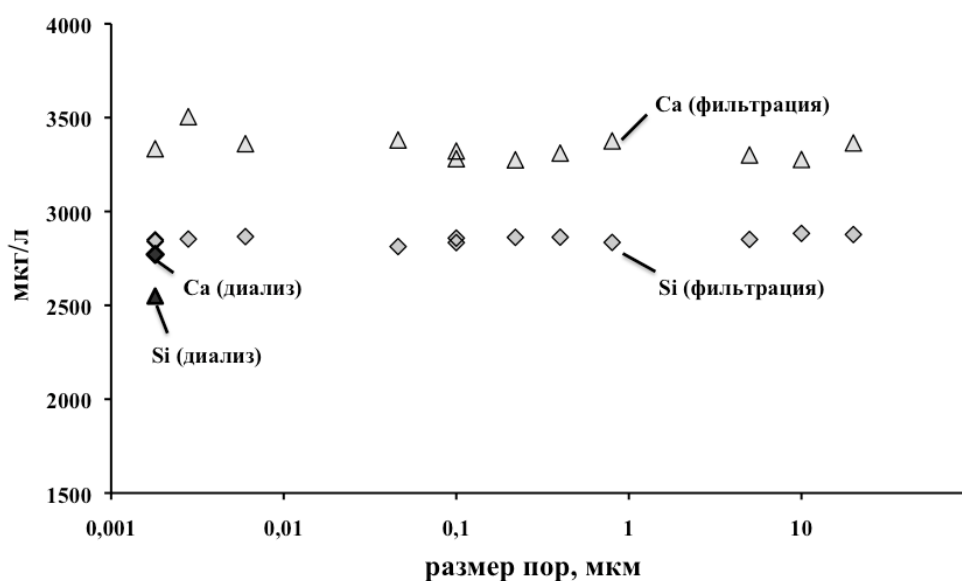


Рис. 37. Распределение Si, Ca в фильтратах в устье руч. Восточный

Дополнительную информацию о принципах выделения этих групп дают уровни согласованности коэффициентов задержки (рис. 30-31, табл. 17 Приложения).

Выводы к подглаве 4.3:

1. Спектрофотометрический мониторинг ОВ проб, хранящихся в темноте в течение около 1,5 лет, показал неизменность их оптической плотности, на свету происходит фотолитическая деградация РОВ, особенно, в первые дни.

2. Распределение органического углерода гуминовой природы по профилю руч. Восточный закономерно: происходит уменьшение содержания $C_{орг}$. «сверху вниз» - от почвенного раствора через питающее болото, малые промежуточные озера, по самому ручью и к депонирующему озеру. Существует 3 основных источника поступления ОВ: 1) РОВ, источником которого являются продукты разложения растительного опада наземной растительности; 2) РОВ олиготрофных болот и дренирующих их ручьев; 3) РОВ крупных и глубоководных водоемов (оз. Ципринга). Доминирующий вклад вносит автохтонное ОВ, образующееся в ходе трансформации мортмассы макрофитов и фитопланктона.

3. Молярные доли низкомолекулярных фульвокислот и их молярные концентрации во всех типах природных вод, даже в обстановке болот, доминируют, и с ними связано основное комплексообразование. Методы ВЭЖХ подтверждают вывод из термодинамического анализа о том, что в речном стоке абсолютно доминируют молекулы ГК с массой около 1 кДа

4. При детальном рассмотрении результатов полиэлементного анализа фильтратов различных проб сравниваемых регионов нами выделяются 4 группы элементов по корреляциям с кривыми выведения ОВ и железа и динамике задержки на фильтрах с разным размером пор: 1) элементы, адсорбционно связанные с коллоидами гидроксидов Fe; 2) микроэлементы, образующие высокомолекулярные комплексы вместе с железоорганическими; 3) элементы, закомплексованные с низкомолекулярным ОВ; 4) простые комплексы с ОВ и ионные формы, которые не выводятся в процессе каскадной фильтрации.

4.4. Поведение редкоземельных элементов в природных водах изучаемых регионов

Для всех ручьев и временных водотоков, разгружающихся в оз. Ципринга характерно наличие цериевого минимума, связанного с характером питания инфильтрационными почвенными и поверхностными водами зоны аэрации (рис. 39, А). Такой минимум не наблюдается в водотоках с болотным питанием более восстановленными водами (р. Палойока, рис. 41; руч. Восточный, рис. 40; ZPBL на рис. 39, А). Характерно также, что в большинстве случаев на фоне проявленного европиевого минимума намечается тенденция к появлению гадолиниевого максимума в общем тренде спектра РЗЭ от легких к тяжелым. Геохимическая природа гадолиниевого максимума в водотоках Сев.Карелии нам не вполне понятна. В работе (Sholkovitz, 1995) представлены спектры РЗЭ, нормализованные на Северо-Американский сланец для фильтратов 0,22 мкм, 50 и 5 кДа различных рек США, в том числе для разных сезонов пробоотбора, на которых отчетливо виден гадолиниевый максимум. Результаты обработки спектров РЗЭ (Johannesson et al., 1997) в подземных водах также содержат отчетливый гадолиниевый максимум. Однако природа этой аномалии в работах не обсуждается. Известно использование U-Gd топлива на АЭС и примеры техногенного загрязнения гадолинием (Zhu et al, 2004, Kulaksiz, Bau, 2011), однако низкофоновые по содержаниям всех элементов воды Сев. Карелии нам не дают никаких оснований для версии техногенного загрязнения. Более того, относительно загрязненные Cu, Pb, Zn, Cd, Sb (рис. 38) условно фоновые воды Мещёрской низменности такой гадолиниевой аномалии не показывают. Природа эффекта явно связана со спецификой адсорбционно-десорбционного поведения гадолиния и его соседей в спектре РЗЭ при вымывании его органических комплексов из коренных пород и почв, т.к. из геохимии этих элементов известно, что устойчивость комплексов несколько убывает к концу каждой тетрады из 4-х РЗЭ (Дубинин, 2006), т.е. устойчивость и адсорбционных комплексов с ОВ для гадолиния минимальна, что следует из электронной структуры его ионов. Наши данные по каскадной фильтрации, наличие устойчивых парных корреляций их выведения с коллоидными формами Fe(OH)₃, преимущественно для легких РЗЭ (Алехин и др., 2011, глава 4.3) позволяют утверждать, что их миграция определяется двумя пулами:

транспортом с этими коллоидами и в виде комплексов с небольшими молекулами ФК. Наши представления близки к развитым в работах Dupré et al., 1999, Ingri et al., 2000, Viers et al., 2002, Pokrovsky et al., 2006, Andersson et al., 2006, Dahlgvist et al., 2007, но детализируют и уточняют информацию на примере двух сравниваемых регионов с учетом природы и найденных различий в миграционном поведении РЗЭ. При этом именно легкие РЗЭ в большей степени связаны в адсорбционные комплексы с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а низкокларковые тяжелые – в комплексы с ФК. Возможно, промежуточное положение гадолиния предопределяет его относительно соседних элементов более высокую миграционную подвижность с молекулами фульвокислот. По крайней мере, по нашим данным и данным Sholkovitz, 1995 гадолиниевый максимум сохраняется и при фильтровании через килодальтонные мембраны. Лишь в одной из недавних работ (Абакумова, Бизяев, 2009), природа геохимической гадолиниевой аномалии в рассолах прямо объясняется аналогией с поведением европия. В соединениях гадолиний присутствует в виде иона Gd^{3+} , т.е. обладает стабильным наполовину заполненным $4f^7$ -подуровнем, характерным для молекулярного европия. Эту же аналогию в свойствах и электронном строении атомарного европия и иона Gd^{3+} проводит Г. Реми (Реми, 1974) при обсуждении аномальных свойств гадолиния в тетрадах РЗЭ.

Для ручьев водосборного бассейна оз. Ципринга мы также наблюдаем гадолиниевый максимум. Исключением из общей закономерности являются ручьи R-22, R-23, R-24 (рис. 9), русловым субстратом для которых являются порфириты и метадиориты (рис. 3), обогащенные плагиоклазами и европием. Во всех остальных случаях прогрессирующий вынос европия, отмечаемый как слабая отрицательная аномалия, сопровождается европиевым максимумом в депонирующем озере Ципринга (OR-8 на рис. 40). Необходимо отметить, что все ручьи отличаются весьма локальными водосборными бассейнами, и времена пребывания (миграции) элементов ограничены. Не исключено, что гадолиниевая аномалия связана с его более интенсивной экстракцией из окружающих пород под действием почвенных растворов, богатых ФК, возникающих при деструкции опада.

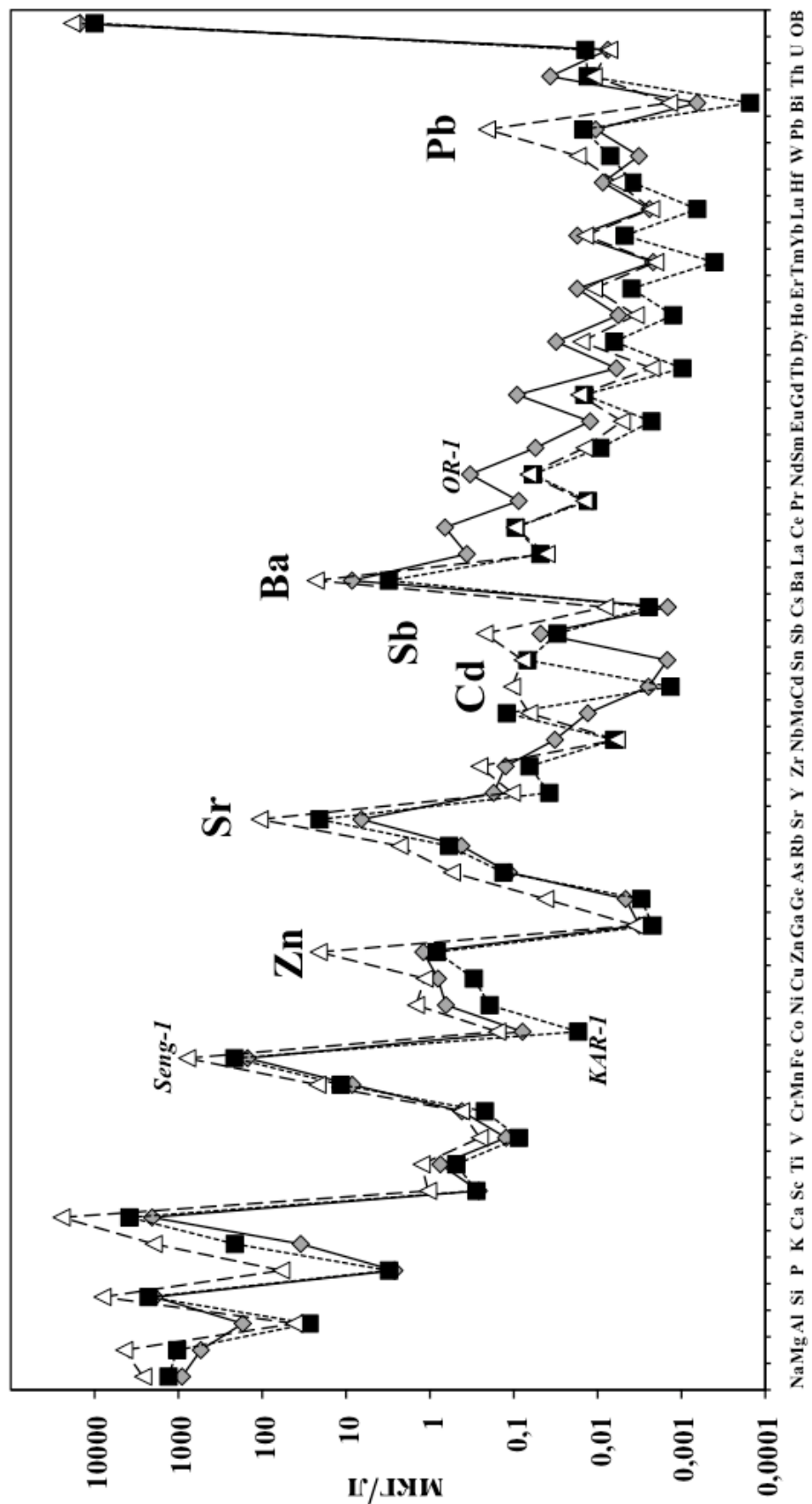


Рис. 38. Спектры содержаний элементов в пробах Сев. Карелии (KAR-1, OR-1) и Владимирской Мещеры (Seng-1)

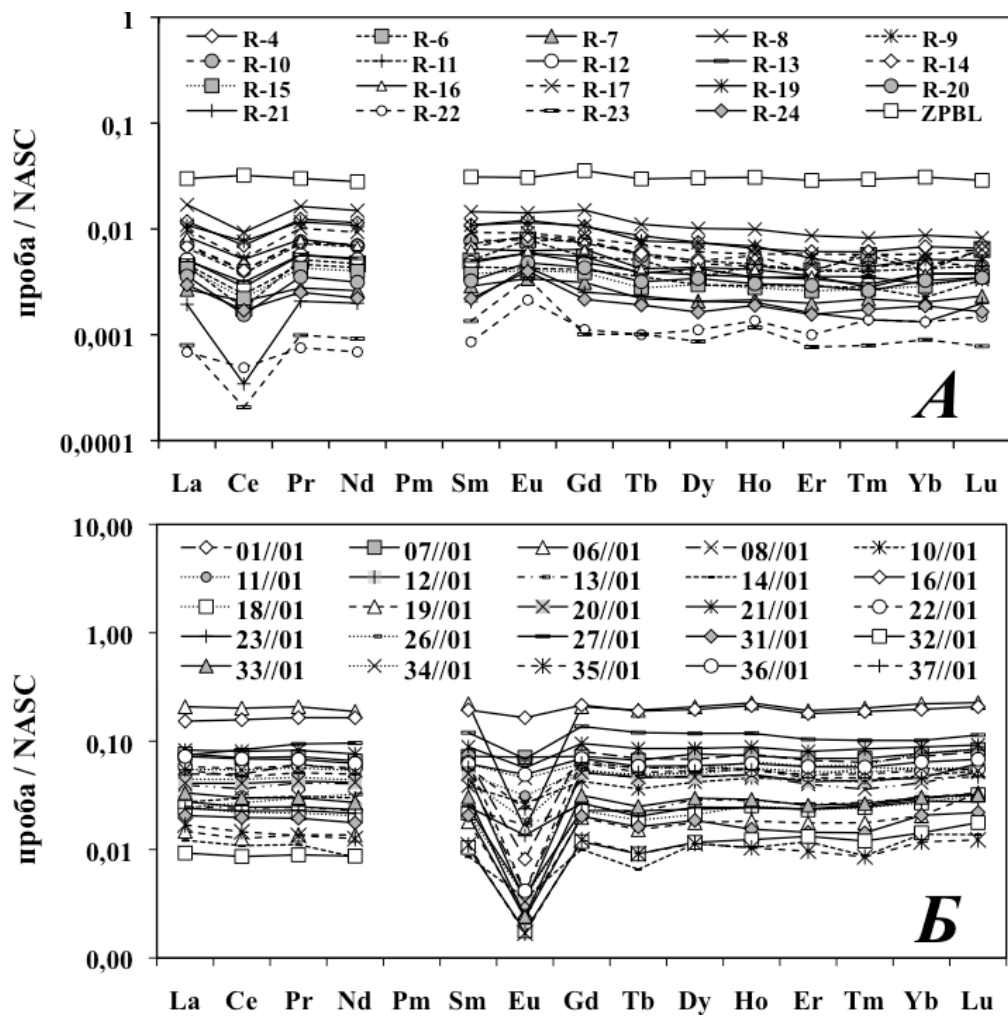


Рис. 39. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ: А) ручьев водосборного бассейна оз. Ципринга; Б) водосборного бассейна р. Клязьмы (Владимирская Мещера)

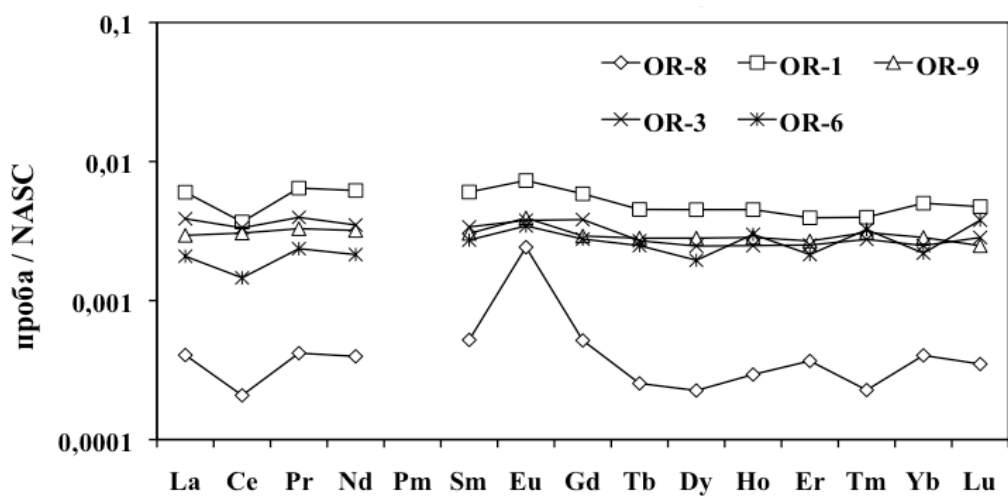


Рис. 40. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора руч. Восточный

Более отчетливо европейский минимум и гадолиниевый максимум проявлены в более обширном водосборном бассейне р. Палойоки, что является аргументом в пользу версии именно о быстрой экстракции последнего из вмещающих пород и слабой деплетированности (обедненности) их европием (рис. 41).

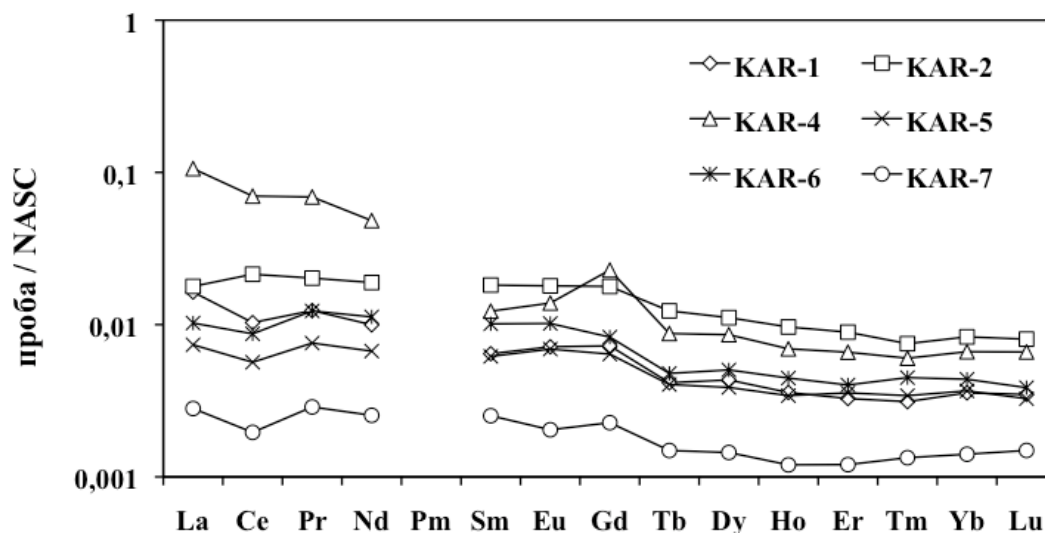


Рис. 41. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора р. Палойоки

Специфика спектров РЗЭ в отдельных водотоках р. Палойоки и ее притоков также отчетливо характеризует различия в окислительно-восстановительной обстановке, условиях питания и седиментации, а также в составе размываемых пород (рис. 41). Для вод питающего болота (KAR-2) более восстановительная обстановка предопределяет отсутствие цериевого минимума (слабый максимум). Наиболее высокими содержаниями РЗЭ характеризуется основной водоток – р. Палойоки. Для коротких притоков с малыми водосборными бассейнами и малыми временами взаимодействия с русловым субстратом (точка KAR-5) характерны пониженные концентрации РЗЭ с сохранением их спектра. Минимальные концентрации наблюдаются и в питающем оз. Киваккалампи, для которого характерен застойный режим и седиментационное выведение коллоидов ОВ и гидроксидов железа в оторфованные илы. Отличен спектр притока (KAR-4), который размывает коренные породы контрастно иного состава (диориты нижнего протерозоя в KAR-4 при гранитном составе нижнепротерозойских пород для остальной части водосборного бассейна, (рис. 3, табл. 1 Приложения)).

Еще более контрастный и глубокий европиевый минимум нами обнаружен во всех реках и озерах Владимирской Мещеры (рис. 39, Б) водосборного бассейна Клязьмы, но с отсутствием гадолиниевого максимума.

При сравнении спектров содержаний РЗЭ в р. Сеньге Владимирской Мещеры и р. Палойоки бореальной зоны, однотипно нормализованных на содержания редких земель в сланцах (NASC) это различие проявлено в максимальной степени (рис. 42).

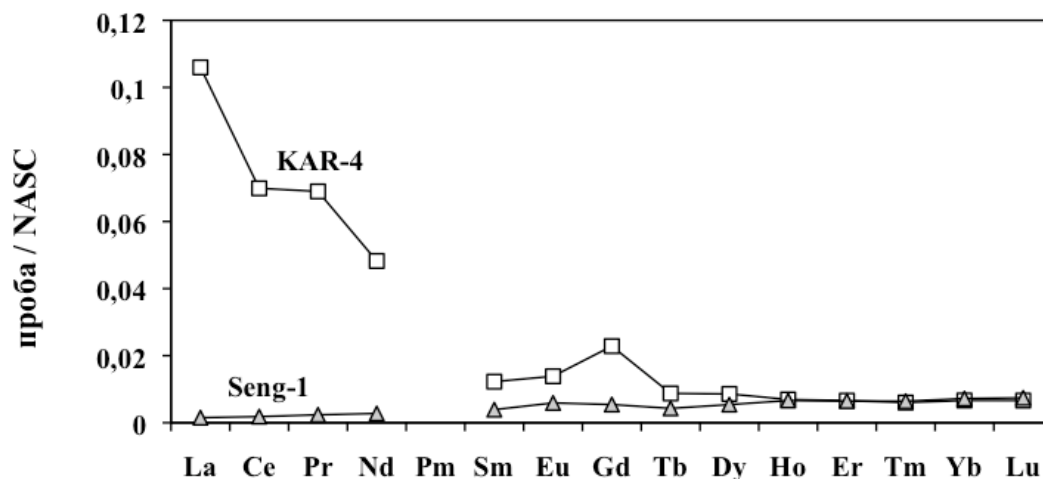


Рис. 42. Сравнение спектров РЗЭ Сев. Карелии (KAR-4) и Владимирской Мещеры (Seng-1)

Спектр редких земель с преобладанием высококларковых легких в р. Палойоки типичен для района исследования в Сев. Карелии и демонстрирует незавершенность современного процесса их интенсивного вымывания из вмещающих пород и почв. Для оз. Игнатково характерно поступление РЗЭ из почв Q_{IV}, в которых процесс выведения легких РЗЭ из ледниковых отложений практически завершен. Спектры тяжелых РЗЭ демонстрируют в обоих случаях значительное адсорбционное связывание почвенным субстратом и невысокую миграционную подвижность при существенно более низкой концентрации в случае озера средней полосы России. Эти же выводы подтверждаются наличием европиевого минимума для рек водосборного бассейна р. Клязьмы средней полосы, так как частично двухвалентный европий вынесен из подпочвенного субстрата и почв в течение длительной геологической (геохимической) истории эволюции состава ледниковых отложений. Для рек севера бореальной зоны, напротив, наблюдается европиевый (и для соседнего Gd) максимум, так как процесс его экстракции не завершен, и он более подвижен в двухвалентной

форме, характерной для восстановительных условий болотной обстановки. В этих же водоемах обратные соотношения наблюдаются для церия, частичное присутствие которого в 4-х валентном состоянии, предопределяет его накопление (слабый максимум) в породах средней полосы в течение геологической истории и меньшую миграционную подвижность на севере бореальной зоны в современную эпоху. На этом фоне отчетливо проявлено значительное адсорбционное связывание (меньшая подвижность) тяжелых РЗЭ в обоих случаях.

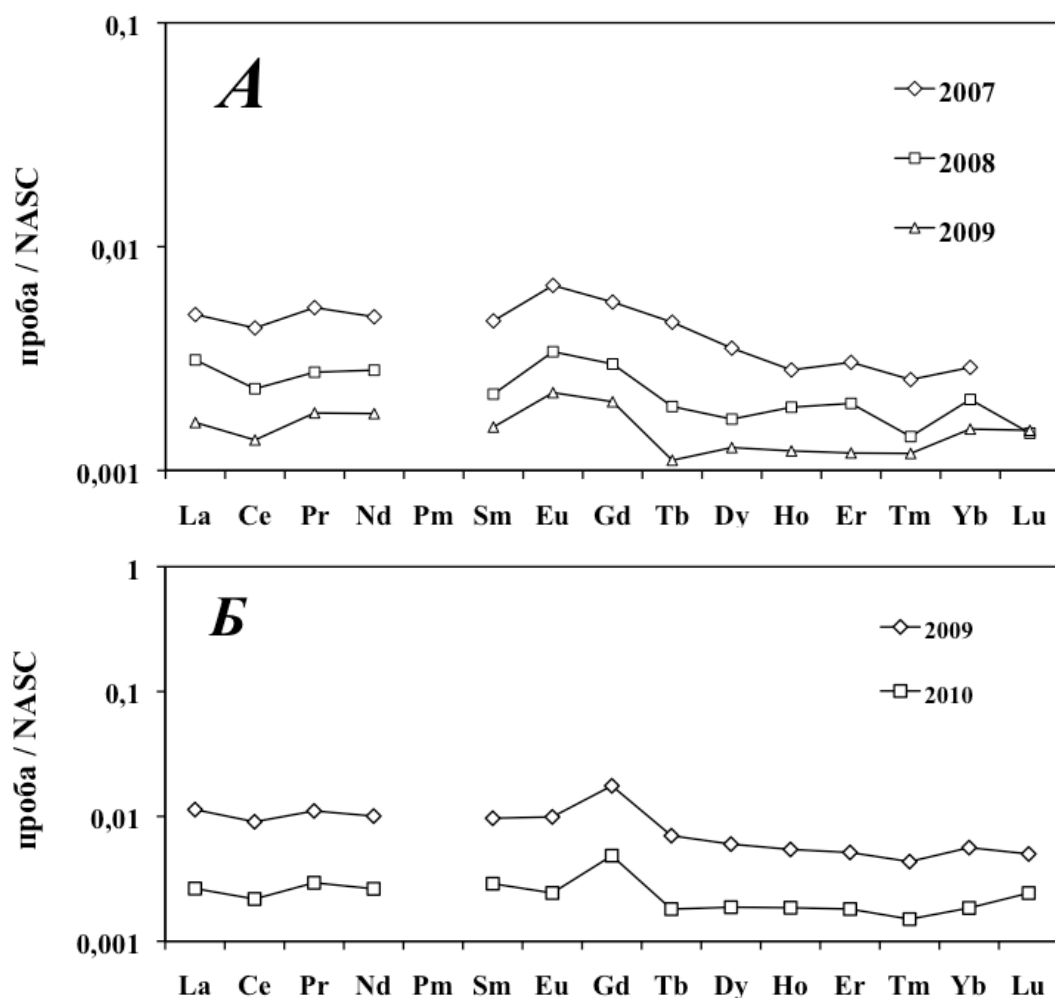


Рис. 43. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора KAR-1 р. Палойоки (А) и OR-1 руч. Восточный (Б) в разные года пробоотбора

Необходимо отметить, что относительные содержания РЗЭ в водотоках по годам опробования существенно варьируют в зависимости от конкретного времени пробоотбора (рис. 43), водности объекта в этот период и количества летних осадков: более высокими значениями отличается 2007 год, различие

между 2008 и 2009 годом связано с опробованием р. Палойоки в 2008 году после дождей. Аналогичная ситуация нами отмечается для руч. Восточный в 2009-2010 гг. (табл. 2-3). Это подтверждает нашу идею о начальной стадии (незавершенности) процесса экстракции РЗЭ из почв в воды в Сев. Карелии.

Это достаточно просто интерпретируемая геохимическая информация нами получена только после проведения серьезных методических работ по нестандартному использованию килодальтонных обратноосмотических мембран. Во многих случаях при применении мембран 1-10 кДа мы получали явно завышенные концентрации РЗЭ и искаженные спектры. Это затрудняло поиск парных корреляций при использовании каскадной фильтрации при выведении РЗЭ на серии последовательных фильтров (рис. 44) с $C_{орг.}$ и коллоидами $Fe(OH)_3$. Итоги наших методических работ по этому поводу изложены нами в главе 3 в разделе «Методические экспериментальные исследования».

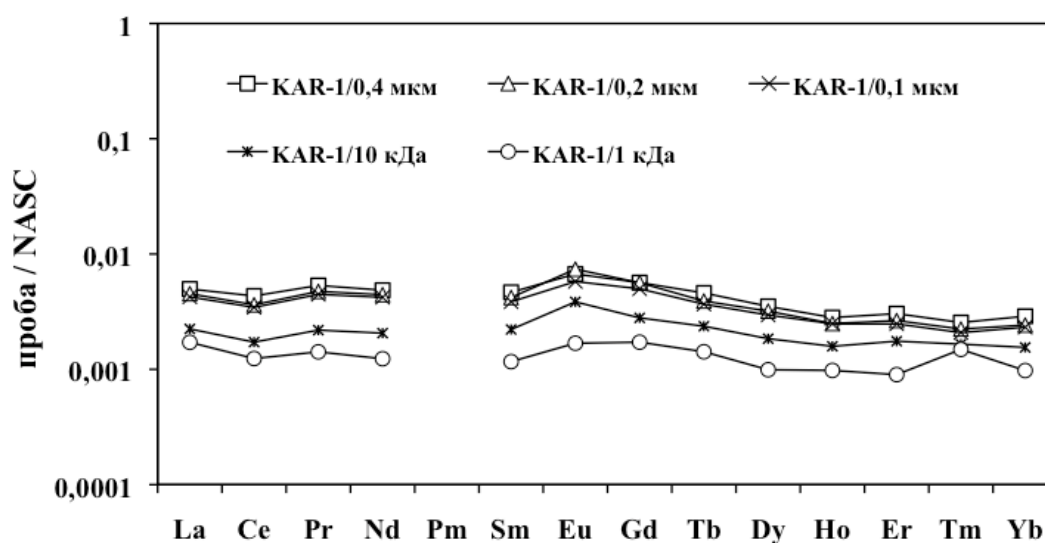


Рис. 44. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ фильтратов среднего течения р. Палойоки

Отметим также, что фильтрование больших объемов проб методом дробной фильтрации через килодальтонные мембраны даже в варианте, не осложненном обратноосмотическим концентрированием, также может приводить к аналитическим артефактам, связанным с хроматографическим разделением РЗЭ в слое сформировавшегося осадка. На рис. 19, Б хорошо видно, что первые порции фильтратов имеют аналитически не значимые

эффекты ситового разделения. После формирования осадка в зависимости от режима фильтрации (изменение приложенного давления, остановки фильтрации, выдавливание порового раствора из осадка) наблюдаются значительные эффекты хроматографического разделения РЗЭ. Очевидно, что в этом случае ионный обмен индивидуальных РЗЭ на Са и, возможно, Sr происходит в неодинаковой степени: 1) происходит значительное элюирование всех редкоземельных элементов из осадка на мембране, но особенно тяжелых и средних по массе, адсорбционно накапливаемых в осадке; 2) удивительным и ранее в литературе не отмечавшимся фактом является значительное накопление в мембране нечетных РЗЭ относительно четных. Мы не можем однозначно связать последний эффект концентрирования нечетных РЗЭ с одним из двух потенциальных адсорбентов: ОВ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, т.к. накопление происходило на мембране 10 кДа из фильтрата после 0,2 мкм, в котором велики количества обоих коллоидов, однако версия адсорбции и ионного обмена на осадке гидроксида железа предпочтительнее.

Выводы к подглаве 4.4:

1. Для большинства ручьев и временных водотоков, разгружающихся в оз. Ципринга характерно наличие цериевого минимума, связанного с характером питания инфильтрационными почвенными и поверхностными водами зоны аэрации. Характерно также, что в большинстве случаев на фоне слабо проявленного европиевого минимума намечается тенденция к появлению гадолиниевого максимума в общем тренде спектра РЗЭ от легких к тяжелым.

2. Во всех реках и озерах Владимирской Мещёры водосборного бассейна Клязьмы нами обнаружен более контрастный и глубокий европиевый минимум, но с отсутствием гадолиниевого максимума.

3. Сравнение спектра редких земель двух регионов показывает преобладание в речном стоке высококларковых легких для района исследования в Сев. Карелии, что демонстрирует незавершенность современного процесса их интенсивного вымывания из вмещающих пород и почв. Для средних широт характерно поступление РЗЭ из почв Q_{IV} , в которых процесс выведения легких РЗЭ из ледниковых отложений имеет длительную историю, практически завершено нивелирование содержаний этих элементов с разной подвижностью.

4. Фильтрация больших объемов проб методом дробной фильтрации через килодальтонные мембраны может приводить к аналитическим артефактам, связанным с хроматографическим разделением РЗЭ в слое сформировавшегося осадка (даже в варианте, не осложненном обратноосмотическим концентрированием).

ВЫВОДЫ

1. Развитый и детализированный метод каскадной фильтрации позволяет изучать молекулярно-массовое распределение ОБ гуминовой природы и органометаллических комплексов в континентальных водах в интервале размеров частиц 100 мкм – 14 Å.

2. Величина свободной энергии присоединения простого фрагмента фульвокислоты (500 Да) изменяется в интервале 6,8 – 0,6 ккал/моль. Термодинамический анализ процессов деполимеризации–ассоциации гуминовых кислот демонстрирует зависимость размера крупных агрегатов ОБ от гидрологического режима и близость свободной энергии комплексообразования к энергии тепловых колебаний молекул (0,6 ккал/моль).

3. По корреляционным связям преобладающих форм миграции микроэлементов с ОБ и коллоидами гидроксида железа выделены 4 группы: 1) элементы, адсорбционно связанные с коллоидами гидроксидов железа; 2) микроэлементы, образующие высокомолекулярные комплексы вместе с железоорганическими; 3) элементы, закомплексованные с низкомолекулярным гуминовым ОБ; 4) простые комплексы с ОБ и ионные формы.

4. Установлены различия в спектрах РЗЭ речного стока сравниваемых объектов, выявленные аномалии связаны с контрастностью гидрологических обстановок, различием в составах почвенного субстрата, климатическими и временными вариациями.

5. Использование метода возмущения стационарного состояния при фильтрации позволяет обосновать особенности использования обратноосмотических мембран для разделения ассоциатов на размерные фракции. Формирующийся на фильтре осадок выполняет функцию ионообменной разделяющей хроматографической колонки, что накладывает ограничения на допустимые объемы фильтрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумова О. Е., Бизяев Н. А. Гадолиниевая и эрбиевая аномалии в глубинных рассолах // Труды Международного научно-промышленного симпозиума «Уральская горная школа - регионам», Екатеринбург, 2009, сс. 19-20.
2. Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З. Методы изучения транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах // Очерки физико-химической петрологии. 1982. Вып. X. М.: Наука. С. 45 – 68.
3. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Дроздова О.Ю. Термодинамика процесса ассоциации гуминовых кислот // X Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле», Секция S-XXV, 2011, ОГГРУ, т.3, с. 261.
4. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. Изучение природных органических комплексов методами каскадной фильтрации и возмущения стационарного состояния // Тез. докл. «Ломоносовские чтения - 2010», Москва, 2010.
5. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геол. 2010. №6, с. 49 – 55.
6. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С. Опыт сравнительного анализа отдельных составляющих речного стока малых рек северной зоны и средней полосы России. Бюллетень МОИП, отдел Геологический, Издательство МГУ, 2011, т. 86, вып.1, с. 59-81.
7. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980.
8. Александрова Л.Н., Дорфман Э.М., Юрлова О.В. Органо-минеральные производные гумусовых веществ в почве. В сб.: Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии). Записки Ленингр. СХИ. Ленинград-Пушкин, 1970, т. 142, сс.157-197.
9. Аржанова В.С., Елпатьевский П.В. Геохимия ландшафтов и техногенез.

- Москва, Наука, 1990.
10. Брок Т. Мембранная фильтрация: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987, 464 с.
 11. Буачидзе Н.С., Чиквиладзе Х.Н., Тавамаишвили К.Г. Изучение процесса деструкции гуминовых веществ некоторых водных объектов // Химический Журнал Грузии, 2004, т. 4, №3, сс. 277-279.
 12. Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем. Изд. КГУ, 1998.
 13. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В кн.: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993, сс.97-117.
 14. Варшал Г.М. Сенявин М.М., Ярцева Р.Д. О формах существования кальция и редкоземельных элементов в речных водах // Очерки современной геохимии и аналитической химии, Москва, 1972, сс. 534-538.
 15. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971, 632 с.
 16. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // РФФИ, Биология и медицина, 2004.
 17. Добровольский Г.В. Гумус // Фонд Знаний «Ломоносов», 2011, <http://www.lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:0133130:article?vnum=38855>.
 18. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Соколова М.Н. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(29)'2011, М.:ИФЗ РАН, 2011.
 19. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот // Тез. докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. (ЕСЭМПГ-2011). М.: ГЕОХИ, 2011, с. 20.
 20. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006, 360 с.

21. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
22. Ильина С.М., Алехин Ю.В., Лапицкий С.А. Закономерности хроматографического разделения редкоземельных элементов на динамических мембранах при их формировании в процессе ультрафильтрации // Тез. докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. (ЕСЭМПГ-2011). М.: ГЕОХИ, 2011, с. 26.
23. Ильина С.М., Ситникова М.В., Пушкин А.И. Изучение металлорганических комплексов речного стока с использованием метода ступенчатой фильтрации // Материалы III Региональной школы – конференции молодых ученых «Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана», Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2008, сс. 84-90.
24. Ильина С.М., Алехин Ю.В., Лапицкий С.А. Результаты комплексных физико-химических исследований металл-органических форм миграции тяжелых металлов в континентальных водах контрастных климатических обстановок // Тез. докл. XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии, Черноголовка, 2010, сс. 247-248.
25. Ильина С.М., Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Соколова М.Н. Закономерности хроматографического разделения редкоземельных элементов на динамических мембранах при их формировании в процессе ультрафильтрации // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(29)'2011, М.:ИФЗ РАН, 2011.
26. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989, 439 с.
27. Колесников М.П., Егоров И.А. Металлпорфирины в отложениях докембрия // Докл. АН СССР, 1977, т. 233.
28. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1951, 390 с.
29. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

30. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Ковальчук И.А. Влияние фульвокислот на взаимодействие U (VI) с глинистыми компонентами почв // Радиохимия, 2001, т. 43, № 5, с. 464.
31. Кыдралиева К., Жоробекова Ш.Ж., Серикова Л. Микробиологическая трансформация гуминовых веществ // Материалы II Всероссийской конференции “Гуминовые вещества в биосфере”, 2003.
32. Лапицкий С.А., Алехин Ю.В., Ситникова М.В., Ильина С.М. Каскадная ультрафильтрация как метод изучения комплексообразования микроэлементов с наномолекулами РОВ природных вод // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(27) 2009, М.:ИФЗ РАН, 2009. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geoecol-3.pdf
33. Лапицкий С.А., Алехин Ю.В., Ситникова М.В., Ильина С.М. Каскадная ультрафильтрация как метод изучения комплексообразования микроэлементов с наномолекулами РОВ природных вод // Тез. докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. (ЕСЭМППГ-2009). М.: ГЕОХИ, 2009, с.
34. Линник П.Н., Зубко А.В. Гумусовые вещества как важный фактор в миграции металлов в системе донные отложения – вода // Экологическая химия, 2007, вып. 16, №2, сс. 69–84.
35. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) // Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, №1, с. 4–26.
36. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986, 270 с.
37. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976.
38. Майоров Ф.А., Мешалкин Ю.П., Политова Ю.А. Лазерно-индуцированная флуоресценция органических примесей в питьевой воде // Оптика атмосф. и океана, 2000, т. 13, № 10, сс. 914–917.
39. Орлов Д.С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот // Научные доклады высшей школы, Биологические науки, 1977, №9, сс. 5-16.

40. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990, 325 с.
41. Орлов Д.С. Химия почв. Москва, МГУ, 1992.
42. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М. Изд. МГУ, 1974, с. 331.
43. Орлов Д.С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ. Итоги науки и техники // Почвоведение и агрохимия, 1979, вып. 10.
44. Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993.
45. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М., Наука, 1996, 253 с.
46. Орлов Д.С., Минько О.И., Демин В.В., Сальников В.Г., Измайлова Н.Б., Милановский Е.Ю. // Об участии металлов в формировании молекулярно-массовой организации гумусовых веществ почвы. ДАН СССР, Почвоведение, 1989, т. 305, №5, сс, 1228-1231.
47. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М., МГУ, 1988.
48. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода - взвешенное вещество - донные отложения речных экосистем, Новосибирск, 2001.
49. Перминова И. В. Гуминовые вещества — вызов химикам XXI века // Химия и жизнь, №1, 2008.
50. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика, 1966, 510 с.
51. Реми Г. Курс неорганической химии, т.2, М.: Мир, 1974.
52. Ситникова М.В., Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Виерс Ж., Покровский О.С., Ильина С.М. Метод ступенчатой фильтрации как способ изучения металлорганических комплексов речного стока // IX Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле», Секция S-XXIII, апрель 2009, ОГГРУ, т.3, с. 4
53. Соколова И.В., Сульtimoва Н.Б., Бегинина А.А., Чайковская О.Н., Инишева Л.И., Юдина Н.И. Влияние УФ-излучения на воды, содержащие гуминовые вещества и органические загрязнения. // Материалы II Всероссийской конференции “Гуминовые вещества в биосфере”, 2003

54. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Бегина А.А. // Оптика атмосф. и океана, 2004, т. 17, №№ 2–3, сс. 241–244.
55. Соколова И. В., Чайковская О.Н. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства гуминовых кислот // IV съезд фотобиологов России: Сборник тезисов докладов на IV съезде фотобиологов России, 2005, Саратов, сс. 201-204.
56. Соколова И.В., Чайковская О.Н. Влияние гуминовых кислот на фотопроцессы в водных средах // Вестник ТГПУ, 2008, вып. 4, №78, сс. 42-46.
57. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967, 544 с.
58. Шестаков Ю.Г. Математические методы в геологии: Учеб. пособие для студентов геологических специальностей. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1988, 208 с.
59. Adhikari M., Chakravorty G., Harza G.C. Studies on chelation of alcohol soluble soil organic matter fractions with metals // Indian Chem. Soc., 1972, vol. 49, № 5, pp. 499-508.
60. Adhikari M., Harza G.G. Humus-metal complex: spectral studies // Indian Chem. Soc., 1976, vol. 53, № 5, pp. 513-515.
61. Adhikari M., Chakravorty G., Harza G.C. Fulvic and metal complexes // Indian Soc. Soil Sci., 1972, vol. 20, № 4, pp. 311-321.
62. Alekhin Y.V., Ilina S.M., Lapitsky S.A. Sitnikova M.V. Use of method of the spectrophotometry as the control of the stand of the dissolved organic matter in the river flow // Materials of the 6th International Symposium on Ecosystem Behavior "BIOGEOMON 2009", Helsinki, Finland. 2009.
63. Allan J.D. Stream ecology: Structure And Function Of Running Waters, Chapman & Hall, Great Britain, 1995.
64. Amon R.M.W., Benner R. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter // Limnology and Oceanography, 1996, vol. 41, pp. 41-51.
65. Andersson K., Dahlgvist R., Turner D., Stolpe B., Larsson T., Ingri J., Andersson P. Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, vol. 70, №13, pp. 3261-3274.

66. Andrzejewski M., Rosikiewicz D. Badania nad notawzenlam substaneji prochnivznych roznego pochodzenia z kilku mickroele-mentami //Rocz. nauk., 1974, vol. 100, № 1, pp. 17-29.
67. Apfelthaler R., in: Kubat J. (Ed.), Humus, its Structure and Role in Agriculture and Environment. Development in Agricultural and Managed-Forest Ecology, vol. 25, Elsevier, NY, USA, 1992.
68. Aster B., Burba P., Broekaert J.A.C. Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration // Fresenius' J. Anal. Chem., 1996, vol. 354, pp. 722–728.
69. Backes C.A., Tipping E. Aluminium complexation by an aquatic humic raction under acidic conditions // Water Res., 1987, vol. 21, pp. 211-216.
70. Banerjee S.K., Sengupta M. Studies on the interaction of some metal ions with different fractions of humic acid // Fertil. Technol., 1977, vol. 14, №3, pp. 279-282.
71. Bartoc Katalin, Trif E. Les complexes chelatiques de l'acid humique etudies par la methode // Trav. Mus.hist hatur. Ar-tipa, 1978, vol. 19, pp. 35-38.
72. Bloom P.R., McBride M.B. Metal ions binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat // Soil Sci.Soc.Amer.J., 1979, vol. 43, № 4, pp. 687-692.
73. Boyd S.A., Sommers I.E., Nelson D.W. Copper(II) and iron(III) complexation by the carboxylate group of humic acid // Soil Sci. Soc. Amer. J., 1981, vol. 45, №6.
74. Boynton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies // Rare earth element geochemistry, Amsterdam: Elsevier, 1984, pp. 63-114.
75. Buffle J. The analytical challenge posed by fulvic and humic compounds // Anal. Chim. Acta, 1990, vol. 232, pp. 1-2.
76. Burba P., Shkinev V., Spivakov B.Ya. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration // Fresenius' J. Anal. Chem., 1995, vol. 351, pp. 74–82.
77. Cuthbert I. D., Giorgio P. Toward a standard method of measuring color in freshwater // Limnology and Oceanography, 1992, vol. 37, №6, pp. 1319-1326.
78. Dahlqvist R. Andersson K., Ingri J., Larsson T., Stolpe B., Turner D. Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements

- in a boreal river // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, №22, pp. 5339-5354.
79. Dupré B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Bénézech P., Vervier Ph., Braun J.-J. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions // *Chemical Geology*, 1999, vol. 160, № 1-2, pp. 63-80.
80. *Encyclopedia of Soil Science*, 2nd edition. Edit Chesworth W., 2005, pp. 555-558, 902 p.
81. Fischer H., Sachse A., Steinberg C.E.W., Pusch M. Differential retention and utilization of dissolved organic carbon by bacteria in river sediments // *Limnology and Oceanography*, 2002, vol. 47, №6, pp. 1702-1711.
82. Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E. Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances // *Soil Components*, 1975, vol. 1.
83. Florence T.M., Batley G.E. Chemical speciation in natural waters // *CRC Critical Rev. Anal. Chem.*, 1980, vol. 9, № 3, pp. 219–296.
84. Forstner U., Wittmann G.T.V. *Metal pollution in the aquatic environment*, 2nd edn. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1983, 486 p.
85. Gaffney J.S., Marley N.A., Clark S.B., in: Gaffney J.S., Marley N.A., Clark S.B. (Eds.), *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1996.
86. Gamble D.S., Schnitzer M., Skinner D. S. // *Can. J. Soil Sci.*, 1977, vol. 57, № 1, pp. 47-53.
87. Glaus M.A., Hummel W., van Loon L.R. Equilibrium dialysis - ligand exchange: adaptation of the method for determination of conditional stability constants of radionuclide-fulvic acid complexes // *Anal. Chim. Acta*, 1995, vol. 303, pp. 321-331.
88. Goodman B.A., Cheshire M.V. The occurrence of copper-porphyrin complexes in soil humic acids // *Soil Sci.*, 1976, vol. 27, № 3, pp. 337-347.
89. Hautala K., Peuravuori J., Pihlaja K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses // *Wat. Res.*, 2000, vol. 34, №1, pp. 246-258.
90. Hertkorn N., Claus H., Schmitt-Kopplin Ph., Perdue E.M., Filip Z. Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms // *Environ. Sci. Technol.*, 2002, vol. 36, pp. 4334–4345.
91. Hintelmann H., Welbourn P.M., Evans R.D. Measurement of complexation of

- methylmercury (II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis // *Environ. Sci. Technol.*, 1997, vol. 31, pp. 489-495.
92. Hong S., Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes // *J. Membrane Sci.*, 1997, vol. 132, pp. 159–181.
93. Ikan R., Dorsey T., Kaplan I.R. Characterization of natural and synthetic humic substances (melanoidins) by stable carbon and nitrogen isotope measurements and elemental compositions // *Anal. Chim. Acta*, 1990, vol. 232, pp. 11–18.
94. Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson P., Ohlander B. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles // *Chemical Geology*, 2000, vol. 166, №1-2, pp. 23-45.
95. Ilina S.M. The cascade filtration as the way of studying of the organometallic complexes of the river water // *Materials of Italian-Russian school of High Education in Ecological, Environmental and Natural sciences “Water: resources and risks”*, Palermo, Italy, 2009.
96. Ilina S.M., Alekhin Y.V., Lapitsky S.A., Pokrovsky O.S, Viers J. Study of speciation and size fractionation of trace element between soil solution, bog, river and lake within a boreal watershed (North Karelia, NW Russia) using fractional filtration // *European Geosciences Union General Assembly 2010*, Wien, Austria. *Geophysical Research Abstracts*, vol. 12, EGU2010- 6152.
97. Ilina S.M., Alekhin Y.V., Lapitsky S.A., Viers J., Pokrovsky O.S. Speciation, size fractionation and migration of trace elements in small rivers from contrasting climatic environments of boreal zone // *European Geosciences Union General Assembly 2011*, Wien, Austria. *Geophysical Research Abstracts*, vol. 13, EGU2011-2463.
98. Ilina S.M., Sitnikova M.V., Alekhin Y.V., Lapitskiy S.A. Studying of metalorganic complexes of the river flow with use of the method of the step filtration // *Materials of the 6th International Symposium on Ecosystem Behavior "BIOGEOMON 2009"*. Helsinki, Finland, 2009.
99. Ilina S.M., Viers J., Pokrovsky O.S., Poitrasson F., Lapitsky S.A., Alekhin Y.V. Iron and copper isotope fractionation during filtration and ultrafiltration of boreal organic-rich waters // *European Geosciences Union General*

- Assembly 2010, Wien, Austria. Geophysical Research Abstracts, vol. 12, EGU2010-6147.
100. Irving H.M.N.H; Williams R.J.P. The stability of transition-metal complexes // Chem. Soc., 1953, pp. 3192-3210.
101. Janos P. Separation methods in the chemistry of humic substances // J. Chromatogr., 2003, vol. 983, pp. 1-18.
102. Johannesson K., Stetzenbach K., Hodge V. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, vol. 61, №17, pp. 3605-3618.
103. Jones M. N., Bryan N.D. Colloidal properties of humic substances // Advances in Colloid and Interface Science, 1998, vol. 78, №1, pp. 1-48.
104. Kulaksız S., Bau M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere // Environment International, 2011, vol. 37, №5, pp. 973-979
105. Kalbitz K., Geyer S., Geyer W. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances // Chemosphere, 2000, vol. 40, № 12, pp. 1305-1312.
106. Khan S.U. Interaction between the humic acid fraction of soils and certain metallic cations // Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 1969, vol. 33, № 6.
107. Kögel-Knabner I. A review on the macromolecular organic composition in plant and microbial residues as input to soil // Soil Biol. Biochem., 2002, vol. 34, pp. 139-162.
108. Lakatos B., Tibai T., Meisel J. Comparative studies on EPR spectra of transition metal complexes of peat humic substances and polyuronic acids // Proc. 5-th Int. Peat Congr. Poznan, Warszawa, 1976, vol. 2, pp. 330.
109. Leenheer J.A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters // Environ. Sci. Technol., 1981, vol. 15, pp. 578-587.
110. Levesque M., Schnitzer M. Organo-metallic interactions in soils. 6. Preparation and properties of fulvic acid metal phosphates // Soil Sci., 1967, vol. 103, pp. 183-190.
111. Manning P.E., Ramamoorthy S. Equilibrium studies of metal Ion complexes of Interest to natural waters. VII // Inorg.Nucl.Chem., 1973, vol. 35, pp. 1577-1581.

112. McBride M.B. Transition metal bonding in humic acid: an ESR study // *Soil Sci.*, 1978, vol. 126, № 4, pp. 200-209.
113. MacCarthy P., Malcolm R.L., Clapp C.E., Bloom P.R., in: MacCarthy P., Clapp C.E., Malcolm R.L., Bloom P.R. (Eds.), *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*, American Society of Agronomy & Soil Science Society of America, USA, 1990.
114. Malcolm R.L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments // *Anal. Chim. Acta*, 1990, vol. 232, pp. 19-30.
115. Mannino A., Harvey H.R. Biochemical composition of particles and dissolved organic matter along an estuarine gradient: sources and implications for DOM reactivity // *Limnology and Oceanography*, 2000, vol. 54, pp. 775-788.
116. Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpaa M. An overview of the methods in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment // *Chemosphere*, 2011, vol. 83, pp. 1431-1442.
117. McDonald S., Bishop A., Prenzler P., Robards K. Analytical chemistry of freshwater humic substances // *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 527, №2, pp. 105-124.
118. McKnight D.M., Aiken G.R., in: Hessen D.O., Tranvik L.J. (Eds.), *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 1998.
119. Migdisov A. A., Williams-Jones A. E., Lakshtanov L. Z., Alekhin Y. V. Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the surface sulfidation of crystalline sulfur // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, №10, pp. 1713-1725.
120. Nifant'eva T.I., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Burba P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration // *Talanta*, 1999, vol. 48, pp. 257-267.
121. O'Connell M., Baldwin D.S., Robertson A.I., Rees G. Release and bioavailability of dissolved organic matter from floodplain litter: influence of origin and oxygen levels // *Freshwater Biol.*, 2000, vol. 45, pp. 333-342.

122. Peuravuori J. Isolation, Fractionation and Characterization of Aquatic Humic Substances. Does A Distinct Humic Molecule Exist? Thesis, Department of Chemistry, University of Turku, Turku, Finland, 1992.
123. Peuravuori J., Pihlaja K., in: Keskitalo J., Eloranta P. (Eds.), *Limnology of Humic Waters*, Backhuys, Leiden, The Netherlands, 1999.
124. Piccolo A., The supramolecular structure of humic acids // *Soil Sci.*, 2001, vol. 166, pp. 810–832.
125. Piccolo A., Stevenson F.J. Infrared spectra of Cu^{2+} Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances // *Geoderma*, 1982, vol. 27, №3, pp. 195-208.
126. Pokrovsky O.S., Dupré B., Schott J. Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: results of ultrafiltration and dialysis. // *Aquatic Geochemistry*, 2005, vol. 11, pp. 241-278.
127. Pokrovsky O., Schott J., Dupre B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, №13, pp. 3239-3260.
128. Rashid M.A. *Geochemistry of marine humic compounds*. Springer-Verlag, Oxford, 1985, 243 p.
129. Robards K., McKelvie I.D., Benson R.L., Worsfold P.J., Blundell N.J., Casey H. Determination of Carbon, Phosphorus, Nitrogen and Silicon Species in Waters // *Anal. Chim. Acta*, 1994, vol. 287, pp. 147-190.
130. Rocha J.C., Desene J.J., Dossantos A., Toscano I.A.S., Zara L.F. Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark brown stream – general characterization and size fractionation of bound heavy metals // *J. Environ. Monit.*, 2000, vol. 2, № 1, pp. 39–44.
131. Rossel R.A. *Materia organica y sustancias humicas del suelo. II* // *Cienc. e invest.*, 1970, vol. 26, №4, pp. 167-173.
132. Schnitzer M. *Humic substanses: chemistry and reactions* // *Soil Organic Matter*, Amsterdam, 1978, pp. 1-64.
133. Schnitzer M. Reactions between organic matter and Inorganic soil constltutlents // 9-to Int. Congr. Soil Sci. Trans., Adelaide, 1968, vol. 1, pp. 635-644.

134. Schnitzer M. Recent advances in humic acid research // Proc. Int. Peat Syrap. Bemidji, Minn., 1982, pp. 17-44.
135. Schnitzer M., Skinner S. Organo-metallic interactions in soil. 4. Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and me-tall retention // Soil Sci., 1965, vol. 99, №4, pp. 278-284.
136. Schulten H.R., Schnitzer M. Three-Dimensional Models for Humic Acids and Soil Organic Matter // Natur wissenschaften, Springer Nerlag, 1995, vol. 82, pp. 487 – 498.
137. Shin H.S., Lee B.H., Yang H.B., Yun S.S., Moon H. Bimodal normal distribution model for binding of trivalent europium by soil fulvic acid // Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 1996, vol. 209, pp. 123-133.
138. Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic Geochemistry, 1995, vol. 1, pp. 1-34.
139. Smith R.L., Smith T.M. Elements of Ecology, fourth ed., Benjamin/Cummings, San Francisco, 2000.
140. Stevenson F.J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method // Soil Sci., 1977, vol. 123, №1, pp. 10-17.
141. Sun L., Perdue E.M., Meyer J.L., Weis J. Use of elemental composition to predict the bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river // Limnology and Oceanography, 1997, vol. 42, pp. 714–721.
142. Tan K.H. Infrared spectra of humic and fulvic acids, contaning silica, metal ions, and hydroscopic moisture. // Soil Sci., 1977, vol. 123, №4, pp. 235-240.
143. Tanizaki Y., Yamazaki M., Nagatsuka S. Physicochemical speciation of trace elements in river water by means of ultrafiltration // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, vol. 58, pp. 2995–3002.
144. Thurman E.M. Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985. Tipping E., Backes C. A., Hurley M. A. The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances: A model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects // Water Research, 1988, vol. 22, №5, pp. 597-611.
145. Truitt R.E., Weber J.H. Determination of Complexing capacity of fulvic acids for copper (II) and cadmium (II) by dialysis titration // Anal.

- Chem., 1982, vol. 53, pp. 337-342.
146. van Loon L.R., Granacher S., Harduf H. Equilibrium dialysis-ligand exchange: a novel method for determining conditional stability constants of radionuclide-humic acid complexes // *Anal. Chim. Acta*, 1992, vol. 268, pp. 235-246.
147. Vasyukova E. V., Pokrovsky O. S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap F. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, №2, pp. 449-468.
148. Viers J., Dupré B., Braun J.-J., Deberdt S., Angeletti B., Ngoupayou J.N., Michard A. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments // *Chemical Geology*, 2000, vol. 169, №1-2, pp. 211-241.
149. Vinkler P., Lakatos B., Meisel G. Infrared Spectroscopic Investigations of Humic Substances and their Metal Complexes // *Geoderma*, 1976, vol. 15, №3, pp. 231-242.
150. Wu F.C., Evans R.D., Dillon P.J. High-performance liquid chromatographic fractionation and characterization of fulvic acid // *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 464, pp. 47-55.
151. Wuilloud J.C.A., Wuilloud R.G., Sadi B.B.M., Caruso J.A. Trace humic and fulvic acid determination in natural water by cloud point extraction/preconcentration using non-ionic and caionic surfactant with FI-UV detection // *Analyst*, 2003, vol. 128, pp. 453-458.
152. Zavarzina A.G., Demin V.V., Nifant'eva T.I., Shkinev V.M., Danilova T.V., Spivakov B.Y. Extraction of humic acids and their fractions in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems // *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 452, pp. 95-103.
153. Zhu Y., Hoshino M., Yamada H., Itoh A., Haraguchi H. Gadolinium anomaly in the distributions of rare earth elements observed for coastal seawater and river waters around Nagoya City // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2004, vol. 77, №10, pp. 1835-1842.

Фондовая литература:

154. Варшал Г.М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах. Диссертация докт. хим. наук, Ин-т геохимии и аналитической химии им. Вернадского В.И., Москва, 1994.
155. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот. Автореф. Дис. докт. хим. наук, Москва, 2000.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I

Методы обработки, графического и табличного отображения экспериментальных данных по каскадной и дробной фильтрации.

II

Таблица 1. Журнал проб

Таблица 1а. Привязки точек отбора проб поверхностных вод вниз по течению р. Клязьма с запада на восток

Таблица 2. Условия фильтрования

Таблица 2а. Условия диализа

Таблица 3. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2007, Москва), мкг/л

Таблица 4. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, Тулуза), мкг/л

Таблица 5. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Владимирская Мещёра 2008, Тулуза), мкг/л

Таблица 6. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, ИПТМ РАН, Черноголовка)

Таблица 7. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, Москва), мкг/л

Таблица 8. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Владимирская Мещёра 2009, Тулуза), мкг/л

Таблица 9. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2009, Тулуза), мкг/л

Таблица 10. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия, ручьи, 2009, Тулуза), мкг/л

Таблица 11. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2010, Тулуза), мкг/л

Таблица 12. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия, ручьи, 2010, Тулуза), мкг/л

Таблица 13. Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора KAR-2/0,4 мкм (I) через двуслойную мембрану 1 кДа в режиме обратноосмотического фильтрования с перемешиванием, эксперимент I (Тулуза), мкг/л

Таблица 14. Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора Ign/0,4 мкм (II) через двуслойную обращенную мембрану 10 кДа, без перемешивания, эксперимент II (Тулуза), мкг/л

Таблица 15. Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора OR-6/0,2 мкм (III) через двуслойную мембрану 10 кДа в 5 режимах, серия экспериментов III (Тулуза), мкг/л

Таблица 16. Макрохимический состав и другие характеристики вод сети опробования

Таблица 17. Коэффициенты интегральной задержки (R_{Σ}) при дробной фильтрации исходных растворов KAR-2/0,4 мкм (I) и Ign/0,4 мкм (II) через двуслойные мембраны (1-10 кДа) в режиме обратноосмотического

фильтрации с перемешиванием (I) и в режиме фильтрации без перемешивания через обращенную мембрану (II)

Таблица 18. Принятые диаметры пор мембран, соответствующие прохождению молекул ОВ ГП разной массы, кДа

III

Рис. 1. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-1, пробоотбор 2008 г.

Рис. 2. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-2, пробоотбор 2008 г.

Рис. 3. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-3, пробоотбор 2008 г.

Рис. 4. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе Ign, пробоотбор 2008 г.

Рис. 5. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе Seng-1, пробоотбор 2008 г.

Рис. 6. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе Seng-2, пробоотбор 2008 г.

Рис. 7. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-1, пробоотбор 2009 г.

Рис. 8. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-2, пробоотбор 2009 г.

Рис. 9. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-6, пробоотбор 2009 г.

Рис. 10. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-9, пробоотбор 2009 г.

Рис. 11. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-1, пробоотбор 2009 г.

Рис. 12. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе ZPBL, пробоотбор 2009 г.

Рис. 13. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-1, пробоотбор 2010 г.

Рис. 14. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-8, пробоотбор 2010 г.

Рис. 15. Распределение $C_{орг.}$ по выделенным фракциям в пробе OR-9, пробоотбор 2010 г.

Методы обработки, графического и табличного отображения экспериментальных данных по каскадной и дробной фильтрации

Определение терминов

Каскадная фильтрация – метод разделения растворов на размерные фракции, когда одна проба последовательно фильтруется через серию частично проницаемых мембран с уменьшающимся диаметром пор.

Параллельная фильтрация – разновидность (вариант) каскадной фильтрации, когда, начиная с определенного фильтрата, одна проба (фильтрат) в дальнейшем фильтруется через серию мембран с разными диаметрами пор. В предельном варианте используется параллельная фильтрация исходной пробы после предфильтра через мембраны с разными диаметрами пор.

Предфильтр – фильтр, с помощью которого отделяется грубая взвесь, седиментационно-неустойчивая. В нашем варианте использовалась нейлоновая сетка с размером по 100 мкм.

Фильтр (мембрана) – разделяющая перегородка, которой в соответствии с паспортными данными присваивается номинальное значение максимального размера пор. Следует отметить, что по мере фильтрования проб большого объема эффективный диаметр пор всегда уменьшается. Термин «мембрана» предпочтительно используется для двухслойных фильтров и фильтров ультрафильтрации.

Килодальтонная (кДа) мембрана – разделяющая обратноосмотическая двухслойная мембрана, для которой нормируется не размер пор, а максимальные молекулярные массы, проникающих через нее частиц. Термин исторически возник в биохимии и химии белков при разделении их, а также аминокислот по молекулярным массам. Очевидна условность перехода от их номиналов в кДа к диаметрам пор. Обычно принимается, что глобулярные белки имеют плотность 1,1-1,2 г/см³, и именно для них в биохимии создана серия различных кДа мембран. Использование их в других областях естествознания при разделении на размерные фракции часто сопровождается путаницей и дискуссиями в отношении диаметров пор. Так для гуминовых кислот с плотностью 1,55 г/см³ мембрана 1 кДа не проницаема для глобулярных белков, но проницаема для глобул ОВ гуминовой природы. Небольшое различие (10-12%) в диаметрах делает мембрану с номиналом 1 кДа проницаемой для гуминовых кислот с массой 1 кДа, 10 кДа – для 10 кДа молекул ГК и т.д., но на пределе.

Метод выходных концентрационных кривых – метод, в котором концентрация компонента в фильтрате (пермеате) сравнивается с исходной концентрацией или концентрацией до фильтра, что не всегда одно и то же. Распространены случаи, когда может происходить увеличение концентрации до фильтра в результате концентрационной поляризации (обратно осмотическое концентрирование фильтранта, ретентата). Графические зависимости отображаются в координатах $\Delta C = C_{\text{пробы}} - C_{\text{исх.}}$ и $\Delta C / C_{\text{исх.}}$. Для геохимической литературы традиционно применяются ранее возникшие термины «фильтрант/фильтрат». При обратноосмотическом фильтровании в режиме концентрационной поляризации допустимо

использование терминов «ретентат/пермеат», но следует отметить, что фильтрование в режиме обратноосмотической задержки технически организуется иначе, чем простая кросс-фильтрация.

Фронтальная фильтрация (cross-filtration) – проникающая фильтрация, когда организуется одномерное движение фильтрата через мембрану, перпендикулярную направлению потока.

Тангенциальная фильтрация – проникающая фильтрация, когда движение фильтрата через мембрану сочетается с его постоянной заменой в направлении, параллельном входной поверхности мембраны. Это позволяет поддерживать постоянной концентрацию фильтрата при процессах концентрационной поляризации. Компромиссным вариантом является перемешивание достаточно большого объема фильтрата.

Коэффициент задержки (коэффициент выведения) – исходный термин заимствован из теории обратноосмотического фильтрования, когда сравнивается концентрация компонента в фильтрате с концентрацией в слое фильтрата перед входом его в мембрану. В случае интенсивного перемешивания или тангенциальной смены фильтрата концентрация фильтрата однородна. В общем случае концентрация в слое перед входом в мембрану может не совпадать с объемной. Поэтому следует различать истинный коэффициент задержки $R = 1 - (C_{\text{после фильтра}} / C_{\text{до фильтра}})$ и кажущийся коэффициент задержки $R^* = 1 - (C_{\text{после фильтра}} / C_{\text{фильтрата}})$. Нами как полезная и легко вычисляемая характеристика используется интегральный коэффициент задержки $R_{\Sigma} = 1 - (\sum C_{\text{проб}} * V_{\text{проб}} / C_{\text{исх.}} * V_{\Sigma})$. Такой подход нами используется, потому что выведение компонента при фильтровании в общем случае может являться суммой трех процессов: обратноосмотического концентрирования до фильтра, адсорбции на фильтре, а также задержки молекул и ассоциатов более крупной фракции на поверхности мембраны со стороны фильтрата. Эти составляющие не всегда легко разделить, и нужны специальные меры, чтобы использовать такие мембраны только для разделения на размерные фракции. В этом случае более правомочно использовать термин «коэффициент выведения»: $(C_{\text{после фильтра}} / C_{\text{исх.}}) = 1 - R = \phi$, где ϕ – коэффициент фильтрационного эффекта, т.е. локальный коэффициент выведения. Интегральный коэффициент задержки – основная величина, которую мы используем при построении «кривых выведения» в координатах $(1 - R_{\Sigma}) - (V_{\text{фильтрата}})$ и $(1 - R_{\Sigma}) - (\lg d_{\text{пор}})$.

О пределах и диапазоне диаметров частиц при процессах фильтрационного разделения на размерные фракции.

С учетом того, что диаметр молекулы воды близок к 3 \AA ($2,7 \text{ \AA}$) очевидно, что это величина является нижним физическим пределом, до которого имеет смысл рассматривать процессы фильтрационного разделения. Отметим, что используемые нами 1 кДа мембраны имеют принятый нами размер пор 14 \AA , что лишь в 5 раз больше этого физического предела. Для равнинных рек и рек с небыстрым течением мы ограничиваемся разделением на размерные фракции, начиная с 20 мкм, используя в качестве предфильтра нейлоновую сетку с размером пор 100 мкм. Верхний предел условен и для быстрых водотоков, например горных рек, он, очевидно, должен быть смещен в область песчаных фракций (рис. 10 основного текста). Исследуемый нами диапазон, таким образом, близок к 5 порядкам диаметров пор (от ≈ 30 мкм до

3 Å). В идеальном случае равномерного распределения частиц всех размеров и химической однородности по составу в этом диапазоне кривые выведения элементов должны были бы представлять графики в координатах ($C_{\text{пробы}} / C_{\text{исх.}}$) – ($\lg d$) с 25-% выведением на каждый порядок диаметра частиц. Этот идеальный случай не реализуется в силу нескольких причин: 1) химический состав материала в размерных фракциях различен; 2) распределение частиц по крупности всегда неоднородно; 3) выведение микроэлементов на матричных фазах может быть связано как с однородным распределением в объеме матричной фазы, так и с адсорбционным накоплением на поверхности этих фаз.

В случае выведения МЭ равномерно распределенных по объему мицелл и взвесей, связь между их объемом и диаметром $V = 1/6\pi d^3 = 0,5233d^3$, а $\lg V = 1,57 \lg d$. Если это адсорбционный комплекс на поверхности мицеллы, то $S_{\text{сферы}} = \pi d^2$ и $\lg S = 6,28 \lg d$. Эти случаи достаточно контрастны по угловым коэффициентам выведения на серии последовательных фильтров в координатах ($C_{\text{пробы}} / C_{\text{исх.}}$) – ($\lg d$). В первом случае $dC/d\lg d$ соответствует угловому коэффициенту 0,637 (0,64), а в случае выведения микроэлементов, адсорбированных на поверхности частиц $dC/d\lg d = 0,159$ (0,16), т.е. эти случаи весьма контрастны и анализ угловых коэффициентов позволяет разделить эти 2 случая при выделении различных групп микроэлементов.

Отдельную проблему для ГК и ФК в этом случае составляет необходимость коррекции на соотношение концентраций $C_{\text{орг.}}$ и ОВ. Обычно для ГК достаточно принять $C_{\text{орг.}}$ (мг/л) = 2*ОВ (мг/л). В более окисленных ФК более справедливо среднее соотношение $C_{\text{орг.}}$ (мг/л) = 2,5*ОВ (мг/л). Однако это актуально только для фракций 1-10 кДа, но мы рассматриваем молекулы ФК как фрагменты, продукты окисления обычных ГК. Реально наблюдаются 3 случая угловых коэффициентов на кривых выведения: 1) 0,5 и более при выведении МЭ с объемом дисперсии; 2) от 0,16 до 0,2 при доминировании адсорбированных форм; 3) 0 для простых ионных форм компонентов с консервативным поведением (не выводятся на всем интервале диаметров пор, иногда кроме фильтра 1 кДа).

При обработке кривых выведения полезно помнить, что угловой коэффициент на графиках $\lg C_i - \lg d$ – это $d \ln d = (d/C_i)dC_i/dd$.

Таблица 1. Журнал проб

название пробы	описание	координаты GPS		состав подстилающих пород	возраст
KAR-1 KAR-2	р.Палойоки, среднее течение р.Палойоки, питающее болото	N 66°12,096' N 66°12,483'	E 30°28,639' E 30°29,279'	Микропегматитовые граниты, граносиениты, сиениты, сиенито-диориты	Pt ₁
KAR-3	р.Палойоки, устье, зона смешения река-оз.Пяозеро	N 66°11,037'	E 30°34,520'	Биотитовые гранито-гнейсы и подчиненные им биотитовые, биотито-амфиболовые, амфиболовые гнейсы и амфиболиты	AR ₁
KAR-4 KAR-5 KAR-6 KAR-7	р.Палойоки, второй правый приток р.Палойоки, первый правый приток р.Палойоки, питающее озеро оз. Киваккалампи			Микропегматитовые граниты, граносиениты, сиениты, сиенито-диориты	
OR-1 OR-2 OR-3 OR-4 OR-5 OR-6 OR-7 OR-8 OR-9	руч. « Восточный », устье, зона смешения река-оз.Ципринга руч. « Восточный », нижнее питающее озеро руч. « Восточный », нижнее питающее озеро руч. « Восточный », нижнее питающее озеро руч. « Восточный », среднее питающее озеро руч. « Восточный », верхнее питающее озеро руч. « Восточный », среднее течение оз.Ципринга, 50 м от устья руч. « Восточный » руч. « Восточный », почвенный раствор, рядом с верхним питающим озером	N 66°18,455' N 66°18,448' N 66°18,453' N 66°18,468' N 66°18,521' N 66°18,538' N 66°18,460' N 66°18,449' N 66°18,489'	E 30°42,653' E 30°41,372' E 30°41,364' E 30°41,244' E 30°41,101' E 30°40,910' E 30°40,973' E 30°42,952' E 30°40,707'	Гранофировые гранитоиды	
R-1 R-2 R-3 R-4 R-5	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°17,265' N 66°17,364' N 66°17,421' N 66°18,104' N 66°18,235'	E 30°49,875' E 30°49,550' E 30°49,276' E 30°45,581' E 30°44,575'	Биотитовые гранито-гнейсы и подчиненные им биотитовые, биотито-амфиболовые, амфиболовые гнейсы и амфиболиты	
R-6 R-7 R-8 R-9 R-10	руч. « Неудачный » водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°18,205' N 66°18,473' N 66°18,989' N 66°19,015' N 66°17,906'	E 30°44,250' E 30°52,838' E 30°48,965' E 30°49,002' E 30°42,403'	Оливиниты, метаоливиниты, перидотиты, метаперидотиты, пироксениты, оливиновые габбро-нориты, нориты, габбро-нориты, пегматоидные габбро-нориты	Pt ₁

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

R-11	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°17,901′	E 30°42,267′		
R-12	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°17,945′	E 30°42,150′		
R-13	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°17,846′	E 30°40,137′		
R-14	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°18,015′	E 30°39,475′	Микропегматитовые граниты, граносиениты, сиениты, сиенито-диориты	
R-15	руч. « Южный » водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°18,088′	E 30°39,667′		
R-16	руч. « Мощный » водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°18,724′	E 30°42,316′	Гранофировые гранитоиды	
R-17	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°19,678′	E 30°47,450′	Оливиниты, метаоливиниты, перидотиты, метаперидотиты, пироксениты, оливиновые габбро-нориты, нориты, габбро-нориты, пегматоидные габбро-нориты	
R-18	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°20,168′	E 30°47,122′	Метагаббро	
R-19	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°20,350′	E 30°46,928′		
R-20	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°20,279′	E 30°43,504′		
R-21	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°20,269′	E 30°43,423′		
R-22	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°20,257′	E 30°43,414′		
R-23	руч. « Щелочной » водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°19,975′	E 30°40,566′		
R-24	ручей водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°19,768′	E 30°42,248′	Биотитовые гранито-гнейсы и подчиненные им биотитовые, биотито-амфиболовые, амфиболовые гнейсы и амфиболиты	AR ₁
ZPBL-1	болото водосборного бассейна оз.Ципринги	N 66°17,333′	E 30°53,295′		
Ign	оз. Игнатково, бессточное, с заболоченными берегами	N 55°53,230′	E 39°26,288′	Четвертичные отложения	Q _{IV}
Seng-1	р. Сеньга, устье	N 55°52,966′	E 39°31,312′		
Seng-2	р. Сеньга, среднее течение	N 55°50,821′	E 39°24,740′		

Таблица 1а. Привязки точек отбора проб поверхностных вод вниз по течению р. Клязьма с запада на восток

Номер пробы	Привязка точек пробоотбора (Местонахождение и спутниковая привязка)
Река Клязьма	
14/01	Р. Клязьма, прав. берег под ж-д мостом в 100м ниже по течению от трубы коллектора очистных сооружений г. Орехово-Зуево (лев. берег). По GPS-55°49'58,8"; 39°02'15,3"
13/01	Р. Клязьма, прав. берег в 150м выше по течению от моста на г. Покров. По GPS-55°52'53,7"; 39°14'51,4"
03/01	Р. Клязьма, мост на г. Покров.
01/01	Р. Клязьма, излучина возле МУНС.
11/01	Р. Клязьма, ниже по течению, ~ в 1км от устья р. Сеньги.
33/01	Р. Клязьма, правый берег, в 3км выше впадения р. Поля. По GPS-55°50'33,1"; 39°51'09,7"
34/01	Р. Клязьма, восточная окраина дер. Цепелево, напротив дер. Копнино, ниже брода, остров у правого берега и старичной протоки. По GPS-55°53'28,7"; 39°53'41,9"
35/01	Р. Клязьма, в районе деревень Крутояк и Перебор, в 1,5-2км ниже пересекающей реку ЛЭП. По GPS-55°56'35,3"; 39°58'17,5"
30/01	Р. Клязьма, мост на трассе Муром – Судогда, под мостом.
Правые притоки	
16/01	Канавы Дубовицкая, в 15м ниже мостика через «бетонку». Западная окраина дер. Дубровка. По GPS-55°51'05,3"; 39°11'17,8"
25/01	Затон Дубовицкого, в 100м от впадения в р. Клязьма.
26/01	Р. Верхулька, возле моста у дер. Марково.
10/01	Р. Сеньга, «горбатый» мост.
32/01	Р. Поля, устье. По GPS-55°50'33,1"; 39°51'09,7"
Левые притоки	

23/01	Р. Киржач, в 200-300м ниже села Боголюбского. По GPS-56°05'38,1"; 38°52'17,1"
21/01	Р. Волешка, мост через реку в р-не с. Степаново, в виду разрушенной церкви. По GPS-56°05'06,9"; 39°10'42,6"
20/01	Р. Шереда. По GPS-55°58'32,2"; 39°07'14,6"
22/01	Р. Киржач, в 200м выше по течению от моста по трассе Москва – Н.Новгород.
19/01	Р. Вольга, в 20м выше по течению моста на трассе Москва – Н.Новгород. По GPS-55°55'21,5"; 39°14'04,0"
18/01	Р. Березка, ниже труб коллектора плотины.
06/01	Р. Большая Липня, мост через ее верховья, на месте бывшего брода перед дер. Костерево.
08/01	Р. Большая Липня, мост на трассе Москва – Н.Новгород, под мостом ниже заводи.
07/01	Р. Пекша, в 1км вниз по течению от дер. Елисейкого, вместе сближения дороги и реки.
31/01	Р. Пекша, устье, в 10-15м выше впадения в р. Клязьма. По GPS-55°53'37,5"; 39°40'19,7"
36/01	Р. Вороновка, в 300м севернее трассы Москва – Н. Новгород. По GPS-56°00'11,1"; 39°54'05,4"
12/01	Р. Ворша, в 20м выше по течению моста на трассе Москва – Н. Новгород, правый берег восточной окраины поселка Ворша.

Таблица 2. Условия фильтрации

размер пор	размер фильтра	материал фильтра	производитель фильтра	давление фильтрации	фильтровальная установка
100 мкм	300*300 мм	нейлон	"Fisherbrand", США	самотёк	-
20 мкм	Ø 37 мм	нейлон	"Osmonics", GE, США	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
10 мкм	Ø 37 мм	нейлон	"Osmonics", GE, США	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
5 мкм	Ø 37 мм	нейлон	"Osmonics", GE, США	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
0,8 мкм	Ø 37 мм	нейлон	"Osmonics", GE, США	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
0,4 мкм	2x100*250 мм	лавсан	"ФиТреМ-1", Дубна, РФ	3 - 5 м	-
0,2 мкм	2x100*250 мм	лавсан	"ФиТреМ-2", Дубна, РФ	3 - 5 м	-
0,22 мкм	Ø 37 мм	нейлон	"Osmonics", GE, США	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
0,1 мкм	Ø 37 мм	нейлон	"Osmonics", GE, США	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
0,046 мкм	Ø 37 мм	лавсан	Дубна, РФ	-80 - 0 кПа	"Nalgen", 250 мл
100 кДа	Ø 76 мм	регенерированная целлюлоза	"Millipore", США	0 - 100 кПа	"Amicon", 8400
10 кДа	Ø 76 мм	регенерированная целлюлоза	"Millipore", США	0 - 350 кПа	"Amicon", 8400
1 кДа	Ø 76 мм	регенерированная целлюлоза	"Millipore", США	0 - 350 кПа	"Amicon", 8400

Таблица 2а. Условия диализа

размер пор	марка мембраны	материал диализной мембраны	производитель мембраны
10 кДа	Spectra/Por 7	регенерированная целлюлоза	"Spectrum", США
1 кДа	Spectra/Por 7	регенерированная целлюлоза	"Spectrum", США

Таблица 3. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2007, Москва), мкг/л

проба размер пор	KAR-1							KAR-2					KAR-3				
	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	10 κДа	1 κДа	Д10	Д1	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	10 κДа	1 κДа	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	10 κДа	1 κДа
Li	0,2527	0,2177	0,2094	0,2170	0,2151	0,2998	0,2829	0,1420	0,1388	0,1532	0,1597	0,1863	0,2282	0,2507	0,2445	0,2570	0,2362
B	2,33	1,85	1,90	2,08	2,27	2,29	1,57	3,73	4,16	4,12	4,20	4,45	1,99	6,01	1,88	2,26	2,17
Na	6756	5993	6010	6000	6056	8616	8417	8422	7574	7448	7540	7826	8562	7912	8251	8610	8017
Mg	1389	1280	1304	1243	1202	1820	1444	888	837	847	837	814	1927	1853	1931	1980	1979
Al	63	47	45	29	21	8	39	124	119	118	104	70	64	50	20	22	13
Si	307	285	289	283	286	355	308	409	412	411	418	422	399	388	391	388	375
P	95	31	26	20	4	9	22	20	14	9	3	3	15	7	4	5	4
K	81,8	57,7	49,4	52,4	54,1	111,4	157,5	63,8	43,0	27,5	28,3	37,1	102,6	84,2	76,9	96,8	92,5
Ca	87943	74023	74160	69025	67029	89684	77667	58267	57878	57389	56021	51460	83422	80161	147836	148533	167873
Sc	0,0140	0,0110	0,0103	0,0091	0,0071	ПО	0,0047	0,0276	0,0280	0,0284	0,0209	0,0119	0,0138	0,0125	0,0109	0,0114	0,0080
Ti	20,9	17,6	17,8	16,2	16,4	21,2	18,7	14,7	14,2	14,2	13,5	35,4	19,6	19,3	34,9	71,6	45,9
V	0,1918	0,1262	0,1320	0,0944	0,1647	0,0479	0,2346	0,2754	0,2349	0,2299	0,1221	0,0632	0,1505	0,1443	0,0954	0,1144	0,1037
Cr	0,5156	0,3799	0,3124	0,3735	32,9562	0,6728	0,3379	0,8835	0,8709	0,8553	0,6954	0,6162	0,6985	0,5908	0,2679	0,4594	0,3594
Mn	27,9	21,7	21,9	20,4	22,5	7,5	81,8	72,4	71,7	70,6	70,2	64,6	11,5	9,9	5,6	5,0	0,8
Fe	468	407	400	70	123	47	472	2054	1885	1905,6	1046,7	200,5	223,0	214,5	114,5	63,0	39,1
Co	0,2525	0,2146	0,1907	0,1778	0,3459	0,0899	0,5788	0,8868	0,8649	0,8888	0,8401	0,7543	0,0995	0,0986	0,0707	0,1085	0,1107
Ni	0,8031	0,5203	0,5515	0,7203	23,1109	0,3539	0,9948	1,1470	0,9844	0,9572	0,8788	1,6366	0,8684	0,7656	0,6350	1,4030	1,3680
Cu	1,62	0,73	0,92	1,08	2,22	0,70	1,29	1,48	1,14	1,41	1,20	2,12	1,45	1,13	1,64	2,01	1,60
Zn	46,1	23,1	22,1	21,2	18,6	1,4	3,7	9,6	9,5	11,9	10,6	14,5	9,8	6,6	2,9	7,3	4,9
Ga	0,0909	0,0075	0,0073	0,0074	0,0129	0,0081	0,0313	0,0105	0,0062	0,0065	0,0028	0,0059	0,0140	0,0090	0,0059	0,0133	0,0106
Ge	2,2760	2,1616	2,1778	0,4166	0,6736	0,2690	1,8080	11,2	10,4	10,3	5,6	1,0	1,0	1,1	0,5	0,2	0,2
Ge	0,0010	0,0004	0,0006	ПО	ПО	ПО	0,0003	0,0055	0,0047	0,0034	0,0013	ПО	ПО	0,0003	ПО	ПО	ПО
As	0,0044	0,0030	0,0247	0,0291	0,0133	0,0028	0,0033	0,0053	0,0053	0,0134	0,0085	0,0180	0,0032	0,0030	0,0240	0,0278	0,0250
Se	0,1445	0,0712	0,1487	0,1144	0,1113	0,1716	0,1403	0,1653	0,1501	0,1212	0,1577	0,1931	0,0862	0,1871	0,1007	0,1543	0,0843
Rb	0,6146	0,4201	0,4097	0,4178	0,3926	0,8874	0,9594	0,4127	0,3146	0,2324	0,2272	0,2628	0,7471	0,6450	0,6273	0,6774	0,6415
Sr	39,8	26,3	25,7	24,4	22,0	26,3	20,7	15,0	14,4	14,7	13,9	12,7	24,0	21,3	31,9	31,8	34,1
Y	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	0,1980	0,1868	0,1887	0,1428	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО
Zr	0,2500	0,2400	0,1622	0,1768	0,2258	0,0813	0,0577	0,5119	0,4597	0,4836	0,2990	0,3483	0,1936	0,2014	0,1428	0,4815	0,2750
Nb	0,0046	0,0032	0,0015	ПО	0,0043	ПО	0,0015	0,0047	0,0042	0,0041	0,0021	0,0038	0,0015	0,0015	ПО	0,0039	0,0036
Mo	0,0784	0,0680	0,0695	0,0842	3,2627	0,1353	0,1487	0,0204	0,0205	0,0185	0,0219	1,2356	0,1092	0,0862	0,0899	1,7896	0,8805
Ag	0,0130	0,0068	0,0059	0,0047	0,0078	0,0091	0,0318	0,0084	0,0166	0,0060	0,0045	0,0093	0,0327	0,0462	0,0036	0,0178	0,0107

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

Cd	0,0527	0,0258	0,0276	0,0248	0,0249	0,0082	0,0206	0,0333	0,0309	0,0425	0,0387	0,0382	0,0315	0,0287	0,0063	0,0225	0,0097
Sn	0,1786	0,0698	0,0611	0,0508	0,0923	0,1772	0,1833	0,1332	0,1021	0,1023	0,0755	0,1009	0,3297	0,1248	0,0587	0,1068	0,0840
Sb	0,0993	0,0581	0,0855	0,1335	0,5059	0,0404	0,1029	0,0892	0,0990	0,1571	0,1525	0,2112	0,3732	0,4630	0,0926	0,2684	0,1051
Cs	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	0,0092	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО
Ba	6,7	5,2	5,2	4,5	1,2	5,5	5,9	10,5	9,5	9,9	8,7	7,2	9,5	7,5	5,3	6,9	5,6
La	0,1592	0,1449	0,1359	0,0717	0,0549	0,0434	3,3726	0,2732	0,2414	0,2408	0,1632	0,0739	0,1446	0,1363	0,0569	0,0613	0,0372
Ce	0,3162	0,2649	0,2516	0,1257	0,0906	0,0541	0,2685	0,6285	0,5721	0,5840	0,4109	0,1650	0,2346	0,2205	0,1021	0,1063	0,0614
Pr	0,0422	0,0374	0,0353	0,0173	0,0112	0,0064	0,0235	0,0832	0,0759	0,0752	0,0540	0,0210	0,0354	0,0330	0,0163	0,0131	0,0068
Nd	0,1604	0,1467	0,1390	0,0680	0,0408	0,0214	0,0855	0,3309	0,3067	0,3082	0,2235	0,0893	0,1361	0,1300	0,0615	0,0492	0,0243
Sm	0,0266	0,0239	0,0220	0,0126	0,0066	0,0034	0,0125	0,0572	0,0541	0,0552	0,0407	0,0163	0,0237	0,0219	0,0118	0,0086	0,0055
Eu	0,0083	0,0092	0,0072	0,0048	0,0021	0,0035	0,0047	0,0166	0,0155	0,0155	0,0120	0,0065	0,0083	0,0078	0,0043	0,0043	0,0039
Gd	0,0294	0,0293	0,0260	0,0145	0,0089	0,0046	0,0210	0,0597	0,0554	0,0548	0,0411	0,0173	0,0254	0,0234	0,0119	0,0100	0,0070
Tb	0,0039	0,0033	0,0031	0,0020	0,0012	0,0006	0,0017	0,0079	0,0075	0,0077	0,0055	0,0024	0,0035	0,0035	0,0118	0,7756	0,0009
Dy	0,0183	0,0166	0,0154	0,0096	0,0052	0,0025	0,0078	0,0426	0,0412	0,0414	0,0289	0,0128	0,0176	0,0162	0,0090	0,0076	0,0042
Ho	0,0029	0,0026	0,0026	0,0016	0,0010	0,0003	0,0016	0,0074	0,0069	0,0071	0,0055	0,0025	0,0028	0,0028	0,0017	0,0014	0,0008
Er	0,0103	0,0090	0,0084	0,0060	0,0031	0,0015	0,0045	0,0255	0,0248	0,0243	0,0185	0,0088	0,0098	0,0092	0,0055	0,0047	0,0028
Tm	0,0013	0,0011	0,0010	0,0008	0,0008	0,0002	0,0008	0,0035	0,0033	0,0034	0,0026	0,0013	0,0013	0,0011	0,0007	0,0007	0,0004
Yb	0,0090	0,0075	0,0072	0,0048	0,0030	0,0016	0,0036	0,0248	0,0225	0,0226	0,0180	0,0100	0,0087	0,0078	0,0056	0,0050	0,0026
Lu	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	ПО	ПО	ПО	0,0025	0,0024	0,0024	0,0017	0,0006	0,0001	0,0002	ПО	0,0204	ПО
Hf	0,0066	0,0065	0,0049	0,0051	0,0052	0,0029	0,0029	0,0143	0,0136	0,0139	0,0092	0,0080	0,0055	0,0056	0,0045	0,0103	0,0065
Ta	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
W	0,0135	0,0115	0,0140	0,0242	0,0938	0,0054	0,0235	0,0056	0,0047	0,0086	0,0072	0,0974	0,0060	0,0065	0,0131	0,1951	0,0767
Pb	1,7624	0,4564	0,4861	0,0857	0,4052	0,2930	0,9404	0,5857	0,2749	0,3888	0,1380	0,5159	1,2475	4,4041	0,1268	0,7945	0,5452
Bi	0,0036	0,0054	0,0025	0,0011	0,0046	0,0028	0,0097	0,0024	0,0023	0,0032	0,0013	0,0064	0,0047	0,0048	0,0018	0,0090	0,0060
Th	0,0211	0,0198	0,0170	0,0282	0,0147	0,0219	0,0185	0,0795	0,0486	0,0586	0,0389	0,0193	0,0271	0,0362	0,0252	0,0195	0,0124
U	0,0157	0,0129	0,0130	0,0094	0,0061	0,0015	0,0049	0,0037	0,0034	0,0039	0,0035	0,0042	0,0452	0,0422	0,0387	0,0412	0,0306

Таблица 4. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, Тулуза) , мкг/л

проба размер пор	KAR-1							KAR-2						
	100 мкм	0,45 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1	100 мкм	0,45 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1
Na	860,9	900,5	717,3	856,9	884,9	883,5	911,9	749,6	773,7	809,3	814,5	818,6	865,6	551,1
Mg	824,3	846	694,6	810,9	823,5	837	649,4	469	446	456,2	460,5	446	431,9	197,5
Al	69,93	42,08	33,26	40,82	28,9	20,28	3,481	284,5	204,1	211,1	204,9	164,3	140,3	30,79
Si	1933	2004	1546	1910	1944	1994	2012	2224	2180	2238	2256	2253	2302	2199
K	166,5	215,6	151,1	181,9	186	205,8	166,2	55,09	100	112,1	110,9	119,6	124	27,49
Ca	3083	3110	2477	2879	2956	2914	2625	1256	1223	1287	1262	1153	1072	579
Ti	0,8329	0,3817	0,3644	0,3459	0,2016	0,2125	0,1748	2,189	0,9432	1,052	0,8627	0,503	0,2952	0,1653
V	0,2369	0,06674	0,05706	0,07694	0,0578	0,05998	0,03216	1,543	0,2286	0,2555	0,2046	0,1724	0,1705	0,1558
Cr	0,3352	0,2369	0,2094	0,2296	0,1965	0,2273	0,1357	0,7494	0,6611	0,6239	0,5826	0,5119	0,4972	0,2509
Mn	71,23	66,31	51,97	64,68	62,15	60,11	43,72	48,27	36,41	35,94	37,21	34,8	31,17	18,09
Fe	1363	192,2	203,3	199,1	51,24	17,29	7,065	3328	876,2	835	814,1	517,3	289,8	30,89
Co	0,3358	0,2944	0,2367	0,2763	0,2634	0,2609	0,1077	0,5781	0,4776	0,4538	0,4628	0,4388	0,3732	0,1597
Ni	0,483	0,549	0,3791	0,4497	0,426	0,4631	0,166	0,862	0,7617	0,8313	0,8497	0,751	0,6247	0,2048
Cu	1,374	1,239	1,091	1,368	1,18	1,148	0,662	1,445	1,334	1,799	1,66	1,304	1,225	0,4532
Zn	5,712	5,143	4,739	17,63	14,47	16,38	9,86	8,982	10,56	11,93	12,41	12,78	10,89	4,962
Ga	0,1412	0,1155	0,09519	0,112	0,103	0,09262	0,6528	0,2686	0,176	0,1868	0,1787	0,1443	0,1043	0,1431
Ge	0,106	0,02302	0,01842	0,01639	0,006344	0,004829	0,004577	0,2517	0,07195	0,08297	0,08943	0,06487	0,03987	0,007857
As	0,1461	0,443	0,1277	0,2074	0,1802	0,1843	cont	0,2931	0,2205	0,3224	0,2736	0,2284	0,2378	28,75
Rb	0,4005	0,4469	0,3534	0,4087	0,4125	0,427	0,3725	0,1064	0,1525	0,1658	0,1746	0,1815	0,1793	0,06439
Sr	17,82	17,51	14,12	16,72	16,57	16,22	13,1	8,974	8,105	8,647	8,481	7,416	6,559	3,535
Y	0,09633	0,05819	0,04741	0,05134	0,03737	0,02295	0,002713	0,1912	0,1339	0,1155	0,1246	0,09834	0,06067	0,01299
Zr	0,06775	0,05263	0,04546	0,05252	0,03986	0,02027	0,00096	0,1344	0,117	0,1263	0,114	0,0772	0,04176	0,00689
Mo	0,107	0,09734	0,08163	0,09668	0,08814	0,09443	0,06251	0,02583	0,01165	0,01769	0,01594	0,01749	0,002225	0,02352
Cd	0,02293	0,01662	0,07424	0,08172	0,07536	0,06104	0,04987	0,08031	0,1245	0,1536	0,1477	0,1165	0,09	0,05133
Sn	0,1701	0,0676	0,06611	0,0703	0,0498	0,04721	0,1204	0,2174	0,1086	0,1474	0,1081	0,07963	0,06869	0,05376
Sb	0,02008	0,02507	0,0492	0,06044	0,06331	0,0596	0,03875	0,0255	0,03488	0,06726	0,06787	0,06662	0,05892	0,03127
Cs	0,00123	0,00132	0,00116	0,00130	0,00128	0,00118	0,00081	0,00074	0,00068	0,00114	0,00031	0,00013	0,00012	0,00084
Ba	4,479	3,594	3,061	3,761	3,458	3,234	20,07	8,086	6,112	6,1	5,954	4,707	3,13	4,694
La	0,2136	0,09974	0,08197	0,08513	0,04961	0,02666	0,003927	0,4763	0,2648	0,2207	0,2365	0,1601	0,07833	0,01676
Ce	0,386	0,1692	0,1449	0,1616	0,09056	0,04433	0,007748	1,145	0,7031	0,5902	0,6298	0,4305	0,2281	0,04583
Pr	0,05375	0,02171	0,01918	0,02272	0,01169	0,00617	0,0006939	0,1148	0,07203	0,0636	0,0684	0,0504	0,02709	0,005478

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Межеры)*

Nd	0,1997	0,09262	0,08066	0,0856	0,04493	0,02991	0,003688	0,4329	0,305	0,2414	0,259	0,1877	0,1171	0,02059
Sm	0,03354	0,0125	0,0142	0,01443	0,01024	0,00329	0,0003116	0,06548	0,04246	0,04223	0,04501	0,03661	0,01774	0,004011
Eu	0,006486	0,004208	0,00318	0,003006	0,002428	0,001098	0,001414	0,01428	0,01069	0,0106	0,009339	0,006745	0,004084	0,001229
Gd	0,03078	0,01555	0,01389	0,01504	0,008919	0,005923	0,000524	0,06388	0,04517	0,03862	0,03934	0,03127	0,01821	0,00563
Tb	0,003173	0,001641	0,001642	0,001411	0,0009468	0,0006702	ПО	0,005664	0,005066	0,003634	0,004213	0,003612	0,001547	0,0006559
Dy	0,01729	0,008818	0,008146	0,00929	0,0051	0,003687	0,0005321	0,03825	0,02428	0,01959	0,02221	0,01918	0,009302	0,002437
Ho	0,00346	0,001994	0,001986	0,001735	0,001598	0,0008191	6,04E-05	0,007438	0,005322	0,004175	0,004622	0,003635	0,00175	0,0005509
Er	0,01119	0,006776	0,004776	0,008084	0,004203	0,001937	ПО	0,02034	0,01387	0,01413	0,01445	0,01047	0,006815	0,0007024
Tm	0,001568	0,0007086	0,0007166	0,001009	0,0003695	0,0002798	ПО	0,003184	0,002132	0,002193	0,002006	0,001807	0,0007964	0,0004057
Yb	0,008705	0,006436	0,005187	0,005793	0,004206	0,0009966	ПО	0,01559	0,01268	0,01157	0,01038	0,01028	0,007691	0,00161
Lu	0,00109	0,0007047	0,000844	0,000931	0,0003465	0,000266	ПО	0,003095	0,002139	0,001855	0,001505	0,001231	0,0008111	0,0003217
Hf	0,003305	0,002841	0,00215	0,001948	0,001837	0,00179	0,0003063	0,003469	0,00459	0,005809	0,004801	0,003745	0,001723	0,0006311
W	0,008957	0,01234	0,009123	0,01009	0,01024	0,01098	0,003237	0,002145	0,0008611	0,00498	0,003783	0,00347	0,003313	0,00289
Pb	0,1214	0,03429	0,06263	0,05142	ПО	ПО	ПО	0,3893	0,1373	0,2351	0,124	0,03697	0,007257	ПО
Bi	0,00078	2,38E-05	0,00068	0,0004354	ПО	ПО	0,0000203	0,001205	0,0008302	0,002698	0,0004036	0,0002922	ПО	7,67E-05
Th	0,01207	0,009104	0,008483	0,01091	0,007176	0,004109	0,0005657	0,03057	0,02772	0,02297	0,02419	0,01587	0,005389	0,00279
U	0,02086	0,0151	0,01418	0,0165	0,01428	0,007381	0,0004407	0,00581	0,004421	0,005198	0,004411	0,003862	0,001837	0,000454
С _{орг.} , мг/л	12,62	10,93	10,89	10,71	10,5	9,44	22,37	16,68	16,67	16,57	15,7	14,28	11,29	4,1

Таблица 4 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, Тулуза) , мкг/л

проба размер пор	КАР-3							КАР-4	р. Нурис
	100 мкм	0,4 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1	Д1	0,4 мкм
Na	1050	1056	1132	1120	1145	1157	1052	1072	867,9
Mg	1086	1063	1166	1158	1155	1121	934,1	942	862,6
Al	88,34	50,58	51,97	50,71	38,85	13,8	7,843	2,389	33,53
Si	2383	2318	2505	2494	2509	2516	НО	2652	НО
K	227,8	287	272,4	272,6	283,3	277,8	256,7	210,2	247,1
Ca	3095	3084	3300	3265	3206	3029	2988	4115	3308
Ti	1,214	0,4713	0,5768	0,4094	0,408	0,2619	0,5797	0,2169	0,3783
V	0,3056	0,07958	0,09101	0,08882	0,07523	0,07183	0,06262	0,01573	0,1085
Cr	0,3262	0,2985	0,3416	0,3014	0,3	0,2272	0,3116	0,08904	0,1728
Mn	22,39	10,85	12,08	11,68	11,38	10,47	3,877	74,44	3,379
Fe	943,9	182,8	181,5	148,2	64,49	6,804	13,38	5,851	163,3
Co	0,1488	0,07344	0,08433	0,08206	0,08515	0,06224	0,01973	0,1208	0,02304
Ni	0,6634	0,7476	0,7031	0,6255	0,6205	0,4665	0,7562	0,1884	1,882
Cu	1,054	1,258	1,26	1,205	1,11	0,7393	0,7782	0,5136	0,4446
Zn	5,299	4,922	5,176	5,264	5,61	4,257	13,8	2,368	3,493
Ga	0,1423	0,1178	0,1266	0,1207	0,1148	0,0966	1,465	0,2544	0,3707
Ge	0,07628	0,01545	0,02009	0,01258	0,01	0,005132	0,006027	0,006277	0,0455
As	0,124	0,1286	0,316	0,2513	0,2187	0,1837	18,27	29,42	0,09378
Rb	0,4723	0,5314	0,5147	0,5132	0,5332	0,5304	0,5162	0,4903	0,5548
Sr	16,78	16,48	17,21	16,94	16,63	15,38	14,38	25,38	18,91
Y	0,09998	0,07275	0,06974	0,06833	0,052	0,01678	0,004949	0,003976	0,06213
Zr	0,09575	0,07559	0,07365	0,07995	0,0672	0,0167	0,01857	0,001767	0,04247
Mo	0,06402	0,06321	0,07604	0,07516	0,08143	0,08117	0,03235	0,1183	0,05047
Cd	0,0554	0,04982	0,1457	0,1295	0,1308	0,07623	0,2006	0,02572	0,005368
Sn	0,1847	0,08046	0,09529	0,09268	0,07385	0,05382	0,06889	0,04771	0,008335
Sb	0,01684	0,02253	0,04753	0,04505	0,04718	0,04277	0,06818	0,02251	0,0123
Cs	0,00135	0,00136	0,00113	0,00032	0,00039	0,00071	0,00102	0,00383	0,00210
Ba	4,506	3,932	3,844	3,861	3,785	3,048	43,58	8,433	10,95
La	0,2085	0,118	0,1009	0,0979	0,1066	0,01731	0,007716	0,002943	0,1417

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Ce	0,3936	0,186	0,1773	0,1667	0,1127	0,02975	0,01048	0,004946	0,1674
Pr	0,05747	0,03151	0,02712	0,02557	0,019	0,004178	0,001364	0,001004	0,03304
Nd	0,2199	0,1157	0,113	0,09964	0,07001	0,01803	0,006676	0,005316	0,1386
Sm	0,03489	0,01982	0,01807	0,02042	0,01297	0,003764	0,001469	0,001604	0,0194
Eu	0,006769	0,004719	0,005018	0,003126	0,003047	0,001181	0,003618	0,001419	0,004067
Gd	0,02837	0,01607	0,01716	0,01783	0,01344	0,002547	0,00359	0,002123	0,01494
Tb	0,003997	0,002277	0,002522	0,001818	0,001585	0,0001768	0,0001324	0,0003711	0,001918
Dy	0,01983	0,01396	0,01206	0,01369	0,009189	0,003424	0,0009269	0,0007401	0,01288
Ho	0,003821	0,002764	0,003155	0,002819	0,001749	0,0008464	0,0001986	0,0005696	0,001991
Er	0,01177	0,008168	0,008427	0,007597	0,006764	0,001418	0,0005164	0,0009429	0,006524
Tm	0,001733	0,001124	0,00143	0,0009553	0,000872	0,000108	0,0001329	0,000549	0,000953
Yb	0,009792	0,006503	0,007585	0,006233	0,005735	0,001621	0,00127	0,001426	0,00559
Lu	0,001305	0,001248	0,0009937	0,0009611	0,0006168	0,0004298	0,0001996	0,0002052	0,001007
Hf	0,002692	0,003376	0,00387	0,002695	0,003997	0,0004223	8,78E-06	0,0009612	0,002026
W	0,002915	0,004382	0,009678	0,006013	0,005635	0,005819	ПО	0,002674	ПО
Pb	0,116	0,06801	0,09834	0,07867	0,02521	ПО	0,01099	ПО	0,09662
Bi	0,0003429	0,0009289	0,0005169	ПО	ПО	ПО	0,0006522	0,0001285	0,002132
Th	0,01849	0,01757	0,0179	0,01841	0,008098	0,002565	0,0007405	0,0008407	0,009696
U	0,05743	0,05109	0,04838	0,05096	0,04002	0,01267	0,002176	0,001139	0,02349
C _{орг.} , мг/л	10,92	10,82	10,00	9,92	9,71	7,6	5,33	НО	НО

Таблица 5. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Владимирская Мещера 2008, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	Ign					Seng-2					Seng-1				
	100 мкм	0,4 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	100 мкм	0,4 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	100 мкм	0,4 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа
Na	897,5	898,6	898,8	893,2	785,3	3164	2973	2817	3635	3452	2852	2826	2721	2602	2758
Mg	305,6	303,3	293,4	292,9	207,5	4564	4287	4191	5066	4642	3790	3696	3549	3541	2285
Al	48,63	43,34	41,39	36,48	11,25	86,98	38,39	27,26	20,69	16,07	83,41	46,66	32,93	24,14	7131
K	582,5	577,7	580,2	582,3	494	1609	1562	1515	1739	1662	1698	1675	1625	1640	1730
Ca	790,2	768,9	771,1	756,7	499,8	25910	25140	24860	28020	26160	20730	19780	19580	18980	19090
Ti	0,3554	0,2625	0,2158	0,1825	0,03887	2,319	1,258	1,109	1,064	0,8803	2,051	1,331	1,18	0,8114	0,9953
V	0,2219	0,1893	0,1754	0,1711	0,1521	0,9067	0,2427	0,1886	0,18	0,1589	0,7441	0,2793	0,1864	0,1599	0,1408
Cr	0,1735	0,1452	0,1573	0,1873	0,08363	0,7512	0,5652	0,5678	0,5861	0,2345	0,7204	0,6319	0,4957	0,4716	0,2614
Mn	23,53	24,35	30,69	29,56	19,33	92,52	80,34	67,09	69,34	47,84	56,38	50,23	40,71	38,55	34,89
Fe	190,5	163,5	141,9	105,4	20,42	5385	743,1	429,6	92,42	14,45	4337	1076	453,4	76,03	16,06
Co	0,07176	0,06924	0,05185	0,048	0,02714	0,3899	0,3328	0,3041	0,328	0,1698	0,3149	0,2695	0,2424	0,2287	0,1745
Ni	0,3487	0,2913	0,3574	0,3328	0,1903	1,804	1,641	1,637	1,726	1,112	1,579	1,446	1,432	1,397	1,185
Cu	0,7939	1,242	1,713	1,33	0,3264	0,4406	0,9443	3,029	1,058	0,5824	0,2749	0,4132	0,425	0,4176	0,4054
Zn	9,98	10,13	13,7	14,83	10,01	5,922	6,415	7,599	5,898	5,461	5,9	4,344	5,747	4,869	4,924
Ga	0,1029	0,08549	0,0861	0,08475	0,04759	1,106	0,7563	0,6884	0,6618	0,5973	0,8599	0,6212	0,7154	0,7281	НО
Ge	0,0638	0,0509	0,04171	0,03485	0,006824	1,561	0,2282	0,1411	0,05337	0,02831	1,186	0,3012	0,1592	0,05046	0,0208
As	0,3324	0,352	0,3316	0,3429	0,2854	1,868	0,8799	0,7914	0,8609	0,7293	1,343	0,794	0,6744	0,6256	0,5357
Rb	1,897	1,902	1,876	1,865	1,596	2,061	2,059	2,035	2,144	2,086	2,27	2,251	2,24	2,254	0,2456
Sr	3,4	3,411	3,357	3,175	2,14	119,1	115,2	122	124,6	118,1	100,2	95,5	94,67	94,75	2,196
Y	0,01006	0,007536	0,005955	0,004373	0,001094	0,2538	0,1417	0,1252	0,07952	0,02559	0,2432	0,1677	0,137	0,09065	86,33
Zr	0,02145	0,02219	0,02109	0,01592	0,001715	0,5674	0,4164	0,3927	0,3318	0,07357	0,5414	0,4486	0,3953	0,3012	0,02844
Mo	0,009223	0,01007	0,01113	0,01075	0,009593	0,07968	0,0787	0,07348	0,09793	0,09013	0,06372	0,07908	0,08281	0,06651	0,07359
Cd	0,02985	0,03866	0,08235	0,06081	0,03355	0,01998	0,02685	0,08348	0,05341	0,02673	0,02645	0,04636	0,05268	0,0348	0,01213
Sn	0,0004713	0,01073	0,02901	0,03123	0,01479	0,006571	0,01328	0,04981	0,03059	0,03044	0,02386	0,04939	0,09619	0,05296	0,0437
Sb	0,03904	0,06366	0,05306	0,05817	0,05505	0,05398	0,0796	0,1079	0,1315	0,1272	0,05308	0,09739	0,09201	0,08436	0,07588
Cs	0,0302	0,02658	0,0258	0,02378	0,02172	0,009732	0,009181	0,009402	0,0111	0,008002	0,00958	0,009597	0,008535	0,009131	0,008934
Ba	2,067	1,678	1,812	1,611	0,9632	24,78	18,91	17,94	16,59	15,34	22,54	17,31	20,2	20,79	12,5
La	0,009588	0,006242	0,008055	0,003605	0,00173	0,09213	0,02871	0,0182	0,00766	0,002152	0,1002	0,04849	0,03381	0,01417	0,003733
Ce	0,02218	0,01857	0,0157	0,01063	0,001863	0,2477	0,0846	0,05778	0,02366	0,00563	0,2652	0,1333	0,1005	0,03946	0,01327

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Pr	0,002515	0,001887	0,001656	0,001079	0,0001498	0,033	0,01267	0,008694	0,004944	0,001043	0,03521	0,01867	0,01361	0,006283	0,00143
Nd	0,01312	0,01091	0,007341	0,003857	0,003571	0,1446	0,06011	0,04393	0,02748	0,005576	0,1605	0,09109	0,07144	0,02923	0,008273
Sm	0,001762	0,00161	0,002425	0,001595	0,0002761	0,03833	0,01963	0,01085	0,006578	0,001312	0,04056	0,02227	0,0169	0,007538	0,003257
Eu	0,000443	0,0001321	0,000539	ПО	0,0002314	0,00919	0,005297	0,005659	0,004245	0,002067	0,01142	0,00732	0,005965	0,003536	0,001812
Gd	0,002707	0,001603	0,00111	0,000621	0,0005962	0,04398	0,01973	0,01718	0,00875	0,002795	0,05089	0,02824	0,0213	0,01089	0,002993
Tb	0,0002928	0,0002994	0,000195	0,000117	0,0001092	0,005329	0,003764	0,002151	0,002	0,000506	0,005853	0,003644	0,002819	0,001844	0,0004272
Dy	0,000561	0,001186	0,000863	0,00062	ПО	0,03647	0,02002	0,0176	0,01211	0,002975	0,04146	0,02814	0,02061	0,01619	0,002934
Ho	0,0002886	0,0002083	0,000261	0,00013	0,0000466	0,009042	0,005189	0,005284	0,003027	0,00085	0,008327	0,006893	0,004526	0,003708	0,00092
Er	0,001213	0,0009756	0,000652	0,00089	0,0004638	0,03099	0,01619	0,01568	0,01127	0,00395	0,03067	0,02203	0,01825	0,01555	0,003807
Tm	0,0001033	2,55E-05	7,33E-05	0,00021	0,0001842	0,004327	0,003112	0,002835	0,001944	0,000879	0,00463	0,003213	0,003128	0,002317	0,0005426
Yb	0,001975	0,0007346	0,00061	0,00038	ПО	0,03245	0,02244	0,01916	0,01388	0,002639	0,03075	0,02236	0,01662	0,01157	0,004368
Lu	0,0001425	0,0001132	0,00040	0,00017	0,0001989	0,006487	0,00358	0,003661	0,00281	0,000648	0,005309	0,003567	0,003014	0,002716	0,001516
Hf	0,001595	0,0007581	0,000953	0,001498	0,0001625	0,01884	0,01246	0,01027	0,01629	0,008132	0,01669	0,01673	0,01159	0,00708	НО
W	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	ПО	НО
Pb	0,2795	0,3902	0,1667	0,1138	0,02275	0,2616	0,2088	0,1113	0,008203	0,01343	0,2576	0,179	0,0666	0,01181	НО
Bi	0,00152	0,001391	0,001368	0,001225	0,000176	0,000667	0,000351	9,86E-04	0,00083	0,00058	0,001669	0,000384	0,00052	0,00037	НО
Th	0,002975	0,002765	0,002269	0,001958	3,79E-05	0,02868	0,01632	0,01725	0,01247	0,001857	0,03048	0,019	0,01781	0,01121	НО
U	0,001229	0,001815	0,003313	0,003416	0,001197	0,02107	0,01848	0,0208	0,01747	0,0111	0,01731	0,01268	0,01408	0,01083	НО
C _{орг.} , МГ/Л	72,98	48,11	17,15	15,66	12,5	78,9	44,42	40,7	31,74	23,82	60,81	55,88	51,75	35,03	30,12

Таблица 6. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, ИПТМ РАН, Черноголовка)

проба размер пор	ПО, мкг/л	КАР-1								КАР-2								КАР-3		
		100 мкм	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1	100 мкм	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1	100 мкм	1 кДа	Д1
B	1	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	2,1	< ПО	1,5	1,8	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	1,9	< ПО	< ПО	2,4
Na	20	961	968	1000	973	977	954	977	920	837	932	955	971	959	966	940	605	1231	1226	1168
Mg	7	820	787	776	793	871	863	829	572	477	460	451	474	453	412	364	193	1104	989	869
Al	1	84,7	48,9	93,3	49,0	46,9	32,9	25,4	9,2	284	222	220	221	216	185	197	109	117	16,9	10,0
Si	47	1896	1980	2122	1887	1841	1841	1850	1760	2176	2190	2189	2184	2175	2157	2174	2032	2365	2352	2240
P	55	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
S	71	397	414	336	426	425	421	380	224	348	172	299	389	181	140	168	193	401	426	313
K	62	189	165	196	187	200	195	209	180	< ПО	116	78,3	113	133	126	175	< ПО	251	263	226
Ca	18	3323	3167	3176	3137	3169	3086	2926	2443	1431	1367	1358	1475	1362	1191	1011	582	3409	2856	3033
Sc	0,2	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ti	0,5	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	1,9	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	1,5	< ПО	< ПО
V	0,06	0,25	0,085	0,096	0,083	0,084	0,058	0,068	< ПО	1,6	0,23	0,21	0,20	0,22	0,15	0,16	0,12	0,35	0,072	< ПО
Cr	0,5	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Mn	0,06	74,7	64,6	63,8	63,9	64,3	62,8	60,4	42,5	49,5	38,1	37,5	37,6	37,9	35,7	28,6	18,5	29,8	9,8	4,0
Fe	9	1367	204	258	237	191	36,2	16,5	< ПО	3464	896	878	859	818	472	274	33,4	1020	9,1	< ПО
Co	0,06	0,44	0,29	0,30	0,28	0,30	0,26	0,24	0,11	0,56	0,48	0,47	0,48	0,49	0,41	0,36	0,17	0,19	< ПО	< ПО
Ni	0,4	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0,59	0,55	0,50	0,57	0,66	0,53	< ПО	< ПО	0,46	< ПО	< ПО
Cu	0,1	1,3	1,1	1,4	1,6	1,6	1,2	1,1	0,82	1,5	1,3	1,3	1,6	1,4	1,3	1,1	0,55	1,2	0,7	0,80
Zn	0,4	3,5	2,2	3,3	3,4	14,8	9,8	11,5	7,1	6,4	7,5	7,3	9,2	7,8	8,6	7,4	3,1	3,5	2,4	6,9
Ga	0,03	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< 0,06	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ge	0,04	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
As	0,05	0,070	< ПО	< ПО	< ПО	0,11	< ПО	< ПО	32,3	0,15	0,070	0,10	0,089	0,094	0,10	0,11	25,2	< ПО	< ПО	14,1
Se	0,3	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Br	10	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Sr	0,05	17,5	16,9	17,1	16,8	17,1	16,5	15,7	13,0	8,7	8,0	7,9	8,3	8,3	7,1	5,7	3,2	16,6	14,2	13,6
Ba	0,01	4,4	3,8	3,9	3,6	3,6	3,3	3,1	20,4	7,7	5,9	5,9	5,7	5,9	4,5	3,1	4,4	4,5	2,9	38,7
Hg	0,02	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Pb	0,02	0,15	0,037	0,47	0,075	0,15	< ПО	0,023	0,104	0,37	0,14	0,17	0,16	0,15	0,048	0,031	< ПО	0,12	0,032	< ПО

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

проба	ПО	KAR-1								KAR-2								KAR-3			
		размер пор	нг/л	100 мкм	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1	100 мкм	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1	100 мкм	1 кДа
Li	7		253	268	261	244	253	274	262	214	233	249	238	249	254	247	251	145	267	255	215
Be	4		6,5	4,2	4,3	5,8	4,3	< ПО	< ПО	< ПО	14,0	9,7	11,7	10,8	11,5	12,2	8,2	3,9	5,0	< ПО	< ПО
Rb	9		371	390	390	402	405	421	415	386	91,7	165	156	182	166	173	161	61,5	487	456	449
Y	4		87,4	62,5	62,2	55,0	56,6	34,4	22,9	< ПО	184	131	134	112	135	93,5	57,4	12,2	103,2	13,7	5,8
Zr	7		39,8	46,3	48,9	48,3	52,0	41,8	35,8	36,0	91,1	111	102	98,0	102	72,9	37,5	22,7	55,6	21,9	20,6
Nb	1		2,4	2,4	1,7	1,4	1,8	< ПО	< ПО	< ПО	6,8	5,3	5,6	6,2	4,3	3,4	1,4	< ПО	5,7	< ПО	< ПО
Mo	7		85,3	92,3	98,9	106	101	109	100	83,2	19,5	< ПО	10,0	16,7	14,8	9,8	7,4	8,4	75,7	71,3	66,3
Ru	5		< 12	< 8	< 14	< 11	< 14	< 12	< 10	< 15	< 11	< 8	< 10	< 12	< 13	< 11	< 11	< 16	< 12	< 8	< 10
Rh	3		< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Pd	2		< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ag	3		< ПО	< ПО	7,5	3,4	< ПО	< ПО	5,6	19,9	7,6	< ПО	3,6	7,0	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	4,1	< ПО	5,0
Cd	5		21,5	24,6	74,9	77,5	87,4	56,6	54,0	50,7	66,0	95,3	131	148	121	106	69,3	47,1	57,2	59,5	188
In	2		< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Sn	9		203	97,7	110	104	88,0	73,7	72,5	169	194	102	128	130	116	93,9	86,2	80,8	233	85,3	112
Sb	4		37,0	28,2	46,0	64,5	71,1	62,3	62,1	49,2	26,5	38,0	63,5	62,3	68,0	65,9	60,7	32,7	24,6	46,3	83,6
Te	10		< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Cs	2		< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	2,8	< ПО	< ПО
La	3		192	92,2	100,1	85,5	88,6	43,5	27,6	7,8	439	251	265	194	258	156	84,3	20,2	204	18,1	6,7
Ce	2		369	173	191	174	166	82,8	50,0	13,2	1136	694	705	571	696	439	254	49,0	405	35,8	12,0
Pr	0,3		51,5	22,5	25,4	24,5	19,8	8,3	7,7	1,0	114	75,5	72,7	59,9	70,7	46,8	28,1	6,2	58,0	5,0	1,2
Nd	0,9		189	95,3	111	93,9	87,6	42,7	28,4	5,5	464	280	317	239	304	202	118	29,1	223	16,3	9,2
Sm	0,6		33,9	14,8	16,8	14,9	13,3	6,5	5,1	< ПО	65,2	42,7	47,5	44,3	44,7	35,5	22,4	3,3	39,7	1,9	1,3
Eu	0,8		8,7	5,2	3,8	3,7	3,7	2,3	1,1	2,7	15,7	9,6	9,7	10,4	9,4	6,1	3,6	1,0	8,9	< ПО	3,4
Gd	0,8		26,5	13,7	14,7	13,9	16,4	7,4	5,0	< ПО	66,0	37,7	40,6	37,6	40,7	30,4	18,0	4,8	30,1	2,6	1,5
Tb	0,3		3,3	1,4	1,5	1,9	2,0	1,0	0,9	< ПО	6,2	5,3	6,0	4,6	3,4	3,0	2,2	0,54	3,6	< ПО	< ПО
Dy	0,8		16,5	10,1	10,0	9,7	8,1	4,7	2,4	< ПО	33,2	26,5	27,4	24,2	26,2	18,7	9,8	2,2	18,7	2,6	< ПО
Ho	0,3		3,1	1,2	2,2	2,3	2,3	1,4	0,9	< ПО	8,2	5,9	5,4	4,6	4,2	3,6	1,8	0,46	3,5	0,51	< ПО
Er	0,3		9,5	7,3	6,3	6,5	5,0	4,6	3,1	< ПО	19,5	15,4	14,5	13,2	15,8	10,8	8,9	1,9	11,2	1,7	0,57
Tm	0,4		1,5	0,63	1,3	0,87	0,77	< ПО	< ПО	< ПО	2,5	2,5	2,4	1,9	2,0	1,7	0,92	< ПО	1,2	< ПО	< ПО
Yb	0,5		10,7	7,1	7,7	5,3	5,7	3,5	2,5	< ПО	20,5	11,4	14,7	12,4	13,0	9,6	6,3	1,7	11,9	2,5	< ПО
Lu	0,1		1,1	0,59	0,68	1,0	1,1	0,49	< ПО	< ПО	2,2	1,9	2,0	2,2	2,2	1,3	1,2	0,16	1,3	0,26	< ПО

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Межеры)*

Hf	2	3,2	3,5	4,1	3,3	4,4	3,8	5,7	5,7	4,7	5,2	5,4	5,0	6,4	3,6	3,1	2,9	< ПО	< ПО	2,6
Ta	0,7	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0,8	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
W	2	4,7	6,0	8,6	17,3	15,0	10,9	11,8	7,2	4,3	5,0	4,8	7,5	7,3	3,2	4,8	2,9	6,0	6,8	4,7
Re	0,4	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Os	0,7	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ir	0,2	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Pt	0,9	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Au	2	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Tl	0,4	3,2	3,3	2,8	2,9	3,0	3,1	4,1	3,5	2,6	2,1	1,9	2,0	2,1	2,4	2,5	1,2	3,2	2,8	2,5
Bi	0,9	2,3	1,3	3,9	4,4	2,5	1,0	< ПО	2,6	3,7	3,4	1,9	3,4	3,6	1,3	< ПО	1,1	3,5	0,91	0,9
Th	2	13,1	17,7	17,7	15,5	17,6	11,1	7,3	3,9	30,3	34,8	34,4	34,1	35,3	22,4	11,6	4,5	21,7	5,6	3,0
U	0,4	20,1	15,7	17,3	15,5	15,5	10,8	7,3	0,51	5,9	3,6	4,0	4,5	4,6	3,6	2,3	0,58	57,0	9,5	1,8

Таблица 7. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2008, Москва), мкг/л

проба размер пор	KAR-1							KAR-2		KAR-3	
	100 мкм	0,4 мкм	0,2 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	100 мкм	1 кДа	100 мкм	1 кДа
Li	0,1834	0,1868	0,1955	0,2079	0,2063	0,2281	0,2319	0,1495	0,1578	0,2476	0,2675
Be	0,0072	0,0067	0,0073	0,0085	0,0073	0,0086	0,0077	0,0142	0,0085	0,0096	0,0111
B	1,0156	1,2400	1,4150	1,2731	2,5399	1,7768	2,0643	0,6842	1,1357	1,1519	1,6034
Na	2180	2131	2199	2165	2246	2239	2200	1840	2011	2764	2741
Mg	995,3	957,9	973,1	972,1	1011,5	987,4	956,7	564,0	440,47	1336	1194
Al	100,6	55,7	107,5	55,3	54,9	38,8	28,6	398,9	263,5	141,15	18,06
P	11,9501	4,9218	5,9279	6,6186	6,2539	3,8127	3,9392	10,7420	3,0357	10,7269	4,3861
K	246,1001	241,5602	269,5970	263,6841	288,8029	289,3904	304,8719	65,1728	166,8034	346,6919	376
Ca	14549	13341	13954	13373	13554	12903	11985	4214	2715	14449	11197
Sc	0,0179	0,0157	0,0212	0,0168	0,0180	0,0134	0,0067	0,0264	0,0158	0,0318	0,0103
Ti	14,2421	13,0874	13,8450	13,1618	13,4175	12,7768	12,2293	6,4067	4,1242	14,5924	11,7609
V	0,2671	0,0787	0,0866	0,0866	0,0832	0,0686	0,0630	1,6755	0,1678	0,3766	0,0695
Cr	0,3419	0,2791	0,3439	0,2872	0,3140	0,3451	0,2573	0,8717	0,5005	0,4668	0,2275
Mn	86,9644	72,5300	75,5529	71,5580	71,2269	70,1457	66,3027	54,7439	30,1880	30,7518	9,9312
Fe	3750	391	540	479	380	56,8	21,05	10673,5	545,5	2580,6	9,6951
Co	0,4690	0,3025	0,3168	0,3015	0,3147	0,2808	0,2648	0,6168	0,3763	0,1970	0,0610
Ni	0,4656	0,4000	0,4320	0,4200	0,5263	0,4737	0,4293	0,8142	0,5995	0,7029	0,4143
Cu	1,5436	1,2706	2,1127	1,7861	1,9352	1,4640	1,2912	1,6711	1,3082	1,3092	0,8671
Zn	4,9256	3,3672	5,1618	5,0165	27,0126	15,8869	18,3166	12,6026	16,2528	5,9706	3,4939
Ge	0,1707	0,0166	0,0352	0,0125	0,0146	0,0094	0,0047	0,4456	0,0207	0,1372	0,0102
As	0,1073	0,0774	0,1222	0,1737	0,2914	0,1816	0,1652	0,2047	0,1733	0,0951	0,1075
Rb	0,4224	0,4177	0,4377	0,4300	0,4469	0,4582	0,4442	0,1065	0,1816	0,5200	0,4990
Sr	18,2982	17,0163	17,5174	17,0730	17,3987	16,6239	15,7557	9,1285	6,2670	16,9613	14,2309
Y	0,1010	0,0613	0,0652	0,0595	0,0607	0,0349	0,0238	0,2038	0,0620	0,1108	0,0161
Zr	0,0458	0,0562	0,0630	0,0606	0,0697	0,0632	0,0297	0,1685	0,0389	0,1352	0,1911
Nb	0,0019	0,0014	0,0017	0,0022	0,0031	0,0035	0,0054	0,0064	0,0003	0,0141	0,0230
Mo	0,0992	0,0965	0,1039	0,1058	0,1084	0,1135	0,1034	0,0234	0,0122	0,0884	0,0795
Ag	0,0029	0,0020	0,0090	0,0036	0,0036	0,0022	0,0050	0,0088	0,0014	0,0045	0,0027
Cd	0,0246	0,0260	0,0739	0,0841	0,0837	0,0640	0,0544	0,0641	0,0739	0,0538	0,0612
Sn	0,2084	0,0964	0,1125	0,1105	0,0905	0,0767	0,0702	0,1858	0,0893	0,2133	0,1038

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Sb	0,0366	0,0264	0,0446	0,0621	0,0666	0,0619	0,0618	0,0248	0,0626	0,0218	0,0539
Cs	0,0020	0,0024	0,0029	0,0026	0,0027	0,0031	0,0033	0,0014	0,0010	0,0048	0,0046
Ba	4,6702	3,9122	4,0597	3,8132	3,8504	3,4893	3,1880	7,9606	3,2709	4,7629	2,9833
La	0,1912	0,0873	0,0984	0,0859	0,0855	0,0410	0,0279	0,4308	0,0867	0,2096	0,0210
Ce	0,3603	0,1622	0,1820	0,1628	0,1611	0,0782	0,0510	1,1225	0,2395	0,4006	0,0351
Pr	0,0465	0,0214	0,0241	0,0214	0,0207	0,0096	0,0062	0,1109	0,0256	0,0564	0,0047
Nd	0,1914	0,0921	0,1031	0,0924	0,0859	0,0427	0,0280	0,4451	0,1132	0,2269	0,0185
Sm	0,0292	0,0154	0,0169	0,0155	0,0147	0,0075	0,0043	0,0711	0,0192	0,0382	0,0035
Eu	0,0076	0,0039	0,0044	0,0041	0,0039	0,0022	0,0016	0,0160	0,0045	0,0098	0,0015
Gd	0,0320	0,0165	0,0173	0,0160	0,0155	0,0079	0,0050	0,0776	0,0209	0,0379	0,0042
Tb	0,0035	0,0018	0,0021	0,0048	0,0019	0,0010	0,0007	0,0080	0,0021	0,0052	0,0008
Dy	0,0179	0,0101	0,0172	0,0113	0,0103	0,0056	0,0035	0,0411	0,0115	0,0229	0,0026
Ho	0,0031	0,0017	0,0077	0,0030	0,0018	0,0011	0,0006	0,0067	0,0019	0,0046	0,0007
Er	0,0104	0,0063	0,0109	0,0069	0,0063	0,0036	0,0022	0,0219	0,0067	0,0131	0,0018
Tm	0,0012	0,0008	0,0038	0,0016	0,0008	0,0005	0,0003	0,0026	0,0009	0,0022	0,0004
Yb	0,0090	0,0061	0,0089	0,0065	0,0063	0,0038	0,0026	0,0182	0,0070	0,0118	0,0021
Lu	0,0008	0,0004	0,0023	0,0008	0,0003	0,0000		0,0019	0,0005	0,0015	

Таблица 8. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Владимирская Мещера 2009, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	Seng-1			Seng-2		Ign	
	0,2 мкм	10 кДа	1 кДа	0,2 мкм	10 кДа	0,2 мкм	10 кДа
Na	2641	3525	3165	3362	3250	957	863,2
Mg	4437	5691	4855	5084	4849	278,4	207,8
Al	41,45	20,82	11,33	38,86	14,26	42,4	13,1
Si	8059	9068	8100	7276	6976	581,8	595,6
K	1976	2271	2152	2101	2095	646	525,6
Ca	24770	28640	24880	26830	26020	911,2	578
Sc	1,05	1,202	1,105	1	0,9425	0,07761	0,0672
Ti	1,257	0,7974	0,5731	0,8734	0,6201	0,3501	0,04966
V	0,254	0,1589	0,1052	0,2065	0,1337	0,1464	0,06075
Cr	0,4241	0,4092	0,1562	0,5053	0,3691	0,2058	0,1348
Mn	22,06	7,263	3,36	58,66	2,481	19,88	15,2
Fe	788,1	79,01	30,68	782	69,51	165,6	23,87
Co	0,1573	0,08879	0,03214	0,2344	0,1044	0,06114	0,03228
Ni	1,466	1,371	0,6697	1,708	1,419	0,4013	0,2238
Cu	1,154	1,142	0,3623	1,2	0,6637	1,092	0,5451
Zn	21,23	55,58	34,9	21,56	22,31	20,69	36,74
Ga	0,003575	0,003318	0,003352	0,005857	0,003226	0,005669	0,001597
Ge	0,04197	0,02377	0,02286	0,008579	0,004554	0,04035	0,03486
As	0,5476	0,4579	0,3794	0,6535	0,5012	0,318	0,2508
Rb	2,301	2,259	2,299	2,524	2,615	1,974	1,541
Sr	107,2	109,7	100,7	107,7	107,7	3,339	2,166
Y	0,1051	0,05453	0,0146	0,09726	0,047	0,007725	0,002269
Zr	0,2561	0,173	0,05105	0,2551	0,2019	0,03245	0,00655
Nb	0,00593	0,01464	0,00871	0,01071	0,007969	0,004577	0,001661
Mo	0,06543	0,07903	0,06707	0,07224	0,07284	0,01439	0,008621
Cd	0,1049	0,05854	0,03039	0,1289	0,02943	0,1761	0,04982
Sn	0,0784	0,07064	0,06119	0,07102	0,02136	0,06167	0,0248
Sb	0,222	0,1899	0,1425	0,2246	0,1136	0,2204	0,164
Cs	0,008167	0,008239	0,00861	0,01224	0,01336	0,02943	0,02141
Ba	23,03	20,78	19,28	22,15	19,76	1,923	1,125

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

La	0,04066	0,01129	0,004686	0,03155	0,0062	0,007773	0,002162
Ce	0,09702	0,02305	0,006837	0,07078	0,01508	0,02206	0,004403
Pr	0,01447	0,003659	0,00103	0,008691	0,002332	0,002314	0,000293
Nd	0,06672	0,01669	0,004549	0,04925	0,01289	0,01034	0,002696
Sm	0,01436	0,004943	0,002015	0,01342	0,005085	0,001137	0,0003152
Eu	0,005131	0,003139	0,001744	0,003992	0,002644	0,0005167	4,28E-05
Gd	0,01661	0,003567	0,001805	0,01353	0,005661	0,001442	0,0001187
Tb	0,002281	0,0008901	0,0002975	0,001958	0,0008615	0,0003097	0,0002738
Dy	0,01566	0,006891	0,002469	0,01602	0,005881	0,001085	3,79E-05
Ho	0,003509	0,001833	0,0005155	0,003404	0,001552	0,0001575	4,85E-05
Er	0,01106	0,007193	0,001721	0,01152	0,005315	0,0007978	3,26E-05
Tm	0,002046	0,0008034	0,0001449	0,001696	0,0008788	6,49E-05	9,71E-05
Yb	0,01405	0,008437	0,002285	0,01419	0,007243	0,0006249	0,0001289
Lu	0,002294	0,001446	0,0003706	0,002447	0,001653	3,07E-05	8,76E-05
Hf	0,005835	0,008493	0,00269	0,00897	0,007099	0,001817	0,0002258
W	0,01723	0,0086	0,005267	0,007317	0,005435	0,009239	0,004128
Pb	0,2087	0,03728	0,01665	0,3607	0,02049	0,2538	0,02093
Bi	0,001399	0,001053	0,0005406	0,0006487	2,24E-06	0,001705	0,0003685
Th	0,01119	0,005564	0,001171	0,01052	0,004528	0,003046	0,0001043
U	0,007248	0,0065	0,001725	0,007918	0,005236	0,0009089	5,82E-05
$C_{орг.}, \text{мг/л}$	23,49	20,48	17,62	25,39	19,3	11,75	10,4

Таблица 9. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2009, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	OR-1									OR-2								
	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа
Na	963,4	782,1	778,6	773,5	906,9	775,6	789,5	776,5	857,9	752	743,8	734,9	734,3	834,3	744,1	733,6	731,5	801,5
Mg	564	550,4	555	549,5	540,4	545,3	560,5	544,9	427,6	512,8	509,7	502,3	504,6	498	499,1	496,8	490,9	376,7
Al	189,4	195,1	197,2	194,3	170,9	180,8	180,4	157,3	59,18	155,1	155,4	152,1	151,9	134	140,2	140,6	126,7	39,67
Si	1955	2085	2142	2107	1910	2120	2193	2217	1857	1153	1150	1124	1121	1070	1114	1104	1101	1141
K	40,15	38,15	38,72	40,26	34,81	40,06	38,63	38,13	26,49	12,45	12,85	11,4	10,48	4,843	13,25	8,842	17,26	5,714
Ca	2166	2089	2102	2065	2060	2062	2122	2026	1430	2271	2261	2236	2276	2178	2228	2224	2150	1413
Sc	0,2799	0,2563	0,2654	0,2605	0,261	0,2892	0,282	0,2677	0,2119	0,1464	0,1595	0,1561	0,1532	0,1594	0,1627	0,155	0,1567	0,1467
Ti	1,108	0,9927	1,026	0,9304	0,7514	0,7252	0,6145	0,4724	0,1943	0,6427	0,6592	0,6085	0,6227	0,4754	0,4788	0,4876	0,3554	0,1185
V	0,165	0,1428	0,1404	0,1375	0,1235	0,105	0,0937	0,0867	0,0807	0,1667	0,1511	0,1554	0,1512	0,1286	0,1306	0,1289	0,1163	0,1072
Cr	0,4296	0,428	0,4114	0,3703	0,4164	0,3966	0,3733	0,356	0,2152	0,298	0,2921	0,2588	0,2707	0,3094	0,3581	0,3047	0,2567	0,1336
Mn	9,289	8,822	8,886	8,706	8,435	8,341	6,082	5,468	4,206	6,232	6,254	6,259	6,231	5,865	5,815	5,71	5,516	3,799
Fe	245	238,1	237,7	217,7	149,7	120,2	77,66	48,44	7,881	256,5	252,6	270,3	239,1	167	141,7	138,3	93,75	9,05
Co	0,09886	0,104	0,1068	0,1049	0,07861	0,1057	0,08087	0,06275	0,01259	0,1241	0,1282	0,1253	0,1273	0,09248	0,1198	0,1216	0,1151	0,03932
Ni	0,6751	0,681	0,6759	0,6393	0,6446	0,8031	0,6812	0,6455	0,362	0,5626	0,5508	0,5743	0,5619	0,573	0,5523	0,5556	0,524	0,2751
Cu	0,8429	0,7944	0,814	0,7923	0,8014	0,8115	0,7809	0,7023	0,4667	0,4657	0,4874	0,4867	0,4735	0,462	0,5579	0,4537	0,4173	0,1989
Zn	5,783	2,018	1,571	1,448	1,199	2,125	1,865	5,806	3,27	1,443	1,317	1,435	1,403	1,407	1,424	2,821	6,869	1,233
Ga	0,00482	0,0106	0,00958	0,00914	0,00317	0,0067	0,0069	0,00403	0,0007	0,00696	0,0072	0,0063	0,00578	0,00193	0,00400	0,00425	0,00378	0,00071
Ge	0,00571	0,00528	0,00571	0,0055	0,0046	0,00441	0,00447	0,0034	0,00185	0,00183	0,0022	0,00254	0,00392	0,00165	0,00124	0,00140	0,00110	0,00533
As	0,12	0,1155	0,1159	0,1085	0,114	0,1091	0,1104	0,09986	0,07082	0,122	0,129	0,1248	0,1168	0,1208	0,1179	0,1192	0,1147	0,09237
Rb	0,2744	0,3385	0,2849	0,266	0,4215	0,2518	0,2583	0,2501	0,2072	0,1204	0,1139	0,1079	0,1046	0,142	0,1077	0,09899	0,1016	0,1411
Sr	6,718	6,918	6,901	6,85	6,564	6,791	6,875	6,577	4,649	6,734	6,822	6,701	6,743	6,257	6,633	6,533	6,372	3,99
Y	0,1837	0,182	0,1858	0,1779	0,1732	0,167	0,1679	0,1362	0,05595	0,09695	0,09551	0,09929	0,09568	0,09271	0,08864	0,08794	0,07391	0,02255
Zr	0,1316	0,1344	0,1339	0,137	0,1251	0,1338	0,1299	0,1265	0,03432	0,06508	0,06576	0,06629	0,06495	0,06227	0,06709	0,06497	0,06036	0,01252
Nb	0,00917	0,03035	0,02072	0,01329	0,03229	0,0115	0,00748	0,0046	0,00314	0,0113	0,00767	0,00630	0,00574	0,00360	0,00559	0,00353	0,00291	0,0147
Mo	0,00396	0,03216	0,01461	0,01449	0,01309	0,00725	0,0031	0,00236	0,00531	0,00789	0,00879	0,00506	0,00458	0,00293	0,0005	0,00116	0,00118	0,00733
Cd	0,00159	0,00416	0,00383	0,00394	0,00246	0,00444	0,00316	0,00345	0,00198	0,02671	0,02482	0,02243	0,02514	0,01783	0,02595	0,02383	0,01744	0,00849
Sn	0,00589	0,00346	0,00093	0,00147	0,00566	0,00057	0,00179	2,21E-05	0,01127	0,00179	0,00276	0,00247	0,00048	0,00683	0,00098	0,00220	0,00405	0,0065
Sb	0,02333	0,06248	0,03963	0,03533	0,04798	0,1648	0,02453	0,02315	0,00956	0,03408	0,02543	0,02558	0,025	0,0231	0,1729	0,01965	0,0199	0,02927
Cs	0,00106	0,00211	0,00177	0,00197	0,00145	0,00202	0,00155	0,00140	0,00079	0,00160	0,00132	0,00146	0,00112	0,00023	0,00099	0,00119	0,00127	0,00112
Ba	8,81	9,338	9,299	9,184	8,498	8,903	8,81	7,975	4,832	7,978	7,944	7,939	7,96	7,309	7,721	7,708	6,965	3,655
La	0,3933	0,4137	0,4158	0,4045	0,3627	0,3634	0,3628	0,2778	0,08458	0,1702	0,1716	0,1727	0,1673	0,1455	0,1478	0,1472	0,1165	0,02425

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Ce	0,7271	0,7572	0,7545	0,7405	0,6607	0,6691	0,6478	0,5047	0,1591	0,3375	0,3357	0,3379	0,3296	0,2874	0,2915	0,2938	0,2299	0,05181
Pr	0,09548	0,1002	0,1011	0,09656	0,08737	0,08971	0,0873	0,06869	0,02323	0,0428	0,04288	0,0442	0,04297	0,03663	0,03861	0,03681	0,02978	0,00700
Nd	0,3526	0,3761	0,3851	0,3684	0,3318	0,3281	0,3255	0,2603	0,0868	0,1676	0,1679	0,1659	0,1668	0,1473	0,1488	0,1407	0,1164	0,02926
Sm	0,06016	0,05907	0,06172	0,0607	0,05508	0,05811	0,05479	0,04183	0,01647	0,02781	0,0292	0,02818	0,02946	0,02327	0,02363	0,02632	0,01863	0,00494
Eu	0,01255	0,01299	0,01208	0,01247	0,01228	0,01168	0,01131	0,00901	0,00301	0,00695	0,00622	0,00574	0,00642	0,00518	0,0063	0,00545	0,00557	0,00116
Gd	0,1033	0,05608	0,05366	0,05491	0,09141	0,05049	0,04631	0,03936	0,02519	0,02391	0,02462	0,02605	0,02253	0,03773	0,02309	0,02243	0,01755	0,00924
Tb	0,00585	0,0065	0,00665	0,0066	0,00595	0,00583	0,00556	0,00472	0,00153	0,00318	0,00296	0,00297	0,00258	0,00256	0,00266	0,00268	0,00217	0,00046
Dy	0,03404	0,03627	0,03555	0,03409	0,03119	0,03191	0,03241	0,02559	0,00973	0,01759	0,0178	0,01605	0,01751	0,0144	0,01571	0,01565	0,01326	0,00349
Ho	0,00627	0,00699	0,00691	0,00638	0,00565	0,00587	0,00610	0,00508	0,00193	0,00337	0,00362	0,00322	0,00361	0,00298	0,00298	0,00312	0,00249	0,00059
Er	0,01873	0,0189	0,01933	0,01829	0,01748	0,0183	0,01845	0,01495	0,00615	0,00911	0,01134	0,00982	0,01074	0,00955	0,00951	0,00963	0,00877	0,00228
Tm	0,00256	0,00267	0,00236	0,00284	0,002171	0,0025	0,00241	0,0023	0,00075	0,00147	0,0018	0,00136	0,00125	0,00136	0,00135	0,0012	0,00118	0,00034
Yb	0,01577	0,01861	0,01826	0,0179	0,01743	0,01686	0,01499	0,01425	0,005727	0,0108	0,0111	0,01122	0,00873	0,00909	0,00886	0,00955	0,00717	0,00328
Lu	0,00238	0,00306	0,0025	0,00233	0,0024	0,00271	0,00228	0,0018	0,00116	0,0016	0,00158	0,00137	0,00146	0,00137	0,00132	0,00141	0,0012	0,0003
Hf	0,00659	0,00821	0,00692	0,00787	0,00865	0,00699	0,0074	0,0066	0,00181	0,0044	0,00406	0,00408	0,00331	0,00427	0,00478	0,00311	0,00354	0,00237
W	0,00011	0,00726	0,0032	0,0020	0,00321	0,00188	0,0017	9,76E-05	0,0019	0,0019	0,0017	0,00086	0,00054	0,00117	0,0008	0,0004	0,00018	0,00094
Pb	0,02466	0,03531	0,03759	0,02724	0,01055	0,00972	0,00318	0,01216	0,00924	0,06641	0,06504	0,07074	0,0623	0,00769	0,01675	0,04163	0,01918	0,00365
Bi	0,00092	0,00125	0,00072	0,00084	0,00064	0,00053	0,00045	0,00017	4,89E-05	0,00110	0,00133	0,00084	0,00089	0,00053	0,00026	0,00047	0,00016	0,00024
Th	0,03732	0,03648	0,03599	0,03789	0,03672	0,04204	0,03776	0,03238	0,005625	0,01818	0,01913	0,01761	0,01854	0,01894	0,01994	0,01963	0,01708	0,001674
U	0,00809	0,00812	0,00869	0,00831	0,00754	0,00744	0,00804	0,00687	0,00180	0,00265	0,00306	0,00274	0,00215	0,00229	0,00236	0,00211	0,00204	0,00033
C _{орг.} , мг/л	15,82	14,96	14,76	13,27	12,77	12,19	11,80	10,69	7,57	35,93	33,09	23,99	23,28	19,12	17,00	14,52	13,25	12,88

Таблица 9 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2009, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	OR-6									OR-9								
	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа
Na	984,6	818,3	813	811,7	983,5	808,2	856,7	869,8	977,5	1225	1254	1260	1294	1216	1760	1260	981,8	879,3
Mg	594,3	592,3	587,1	585,1	590,8	585	585,7	588,1	475,6	492,1	505,2	507,5	431,5	410,1	471,4	205,1	153,9	107,2
Al	121,4	128,8	127,5	125,7	117	123,3	122,5	111,7	31,75	602,7	612	617,9	490,1	380,2	463	273	189	91,04
Si	1884	2083	2084	2078	1870	2061	2058	2094	1889	2484	2571	2614	1741	1966	2533	2437	2391	1842
K	40,9	40,46	37,25	39,28	36,66	39,11	42,99	43,63	36,68	377,4	401,8	403,2	327,6	344,7	509,5	319,5	238,9	208,4
Ca	3260	3293	3264	3269	3237	3245	3279	3228	2239	1275	1295	1291	1155	1281	988,2	426,9	489,2	195,4
Sc	0,2628	0,2243	0,2357	0,2286	0,2404	0,2432	0,2446	0,2487	0,2322	0,3583	0,382	0,3934	0,2732	0,2767	0,3208	0,2837	0,2575	0,2362
Ti	0,6918	0,7492	0,7175	0,6564	0,6281	0,631	0,6185	0,4818	0,194	3,954	4,36	3,977	3,234	2,237	1,867	0,5017	0,2759	0,1868
V	0,1248	0,1145	0,1132	0,1045	0,1182	0,1009	0,1038	0,09529	0,0837	1,056	1,049	1,078	0,9891	0,9253	0,8495	0,6026	0,3708	0,288
Cr	0,3062	0,2647	0,3491	0,3023	0,2841	0,2288	0,2818	0,2804	0,1061	1,037	1,037	1,139	0,9486	0,7359	0,6469	0,3932	0,2611	0,1638
Mn	13,05	12,62	12,74	12,59	13,28	12	11,54	11,74	8,974	33,12	33,72	33,83	30,24	48,63	25,96	11,25	8,35	6,293
Fe	149,8	142,3	141,7	136,1	123,9	100,4	95,86	67,97	6,725	9794	9863	10010	8613	6821	5176	1851	1034	841,9
Co	0,06405	0,07316	0,07502	0,07662	0,055	0,07564	0,05537	0,07154	0,02244	1,131	1,141	1,156	1,01	0,9463	0,8022	0,3257	0,2336	0,1569
Ni	0,5461	0,5377	0,5247	0,5401	0,5574	0,5295	0,5233	0,5696	0,2577	2,434	2,386	2,429	2,263	1,845	1,633	0,6471	0,5569	0,301
Cu	0,4566	0,4872	0,477	0,478	0,4521	0,4468	0,4874	0,4408	0,2128	1,169	1,209	1,428	1,16	1,395	0,9231	0,3808	0,2815	0,3871
Zn	2,063	2,104	1,938	1,77	1,785	2,013	2,94	14,93	1,576	13,66	10,97	10,95	10,44	74,99	8,379	5,6	10,97	3,86
Ga	0,00207	0,00564	0,00512	0,00441	0,00232	0,00375	0,00467	0,00384	0,00032	0,0950	0,08703	0,09422	0,04533	0,03457	0,05324	0,02838	0,01909	0,00529
Ge	0,00135	0,00294	0,00186	0,00164	0,00201	0,00199	0,00333	0,00314	0,00198	0,0101	0,00847	0,01251	0,00917	0,0080	0,00646	0,00579	0,00342	0,00192
As	0,1202	0,1089	0,1132	0,09989	0,1038	0,1075	0,117	0,1104	0,082	0,7036	0,6935	0,6782	0,6577	0,521	0,4434	0,2762	0,2066	0,2043
Rb	0,203	0,1766	0,1634	0,1571	0,2453	0,1537	0,2561	0,1923	0,1913	0,9566	0,975	0,9738	1,171	1,195	0,9346	0,7432	0,5345	0,6343
Sr	8,097	8,303	8,274	8,243	7,927	8,143	8,336	7,998	5,502	9,674	9,778	9,631	9,594	7,901	6,748	2,802	1,965	1,33
Y	0,08311	0,08132	0,08345	0,08172	0,07725	0,07681	0,07733	0,06984	0,01726	0,2677	0,2675	0,2642	0,2636	0,19	0,1412	0,05833	0,03975	0,02911
Zr	0,06322	0,06467	0,06442	0,06349	0,05822	0,06242	0,07131	0,0672	0,01517	0,1246	0,1352	0,1323	0,1269	0,1043	0,08945	0,03504	0,0171	0,016
Nb	0,00395	0,00538	0,00486	0,00358	0,01767	0,00369	0,03566	0,02247	0,01134	0,02534	0,02638	0,02691	0,05109	0,01542	0,01914	0,00926	0,00531	0,00646
Mo	0,00286	0,00335	0,00338	0,00169	0,0024	0,00093	0,02823	0,01947	0,005411	0,02425	0,01898	0,01773	0,03099	0,002412	0,01479	0,00523	0,00537	0,00158
Cd	0,01016	0,01098	0,01087	0,01007	0,00992	0,00914	0,00982	0,00592	0,00329	0,04391	0,04322	0,04873	0,04443	0,2046	0,03281	0,01232	0,00981	0,00695
Sn	0,00733	0,00209	0,00267	0,00127	0,00377	0,00118	0,01831	0,01049	0,00749	0,07351	0,07423	0,07064	0,05265	0,2248	0,02635	0,00479	0,00322	0,00693
Sb	0,02118	0,02372	0,02224	0,02302	0,03651	0,1325	0,06638	0,04583	0,02793	0,04672	0,04578	0,05035	0,07989	0,1093	2,504	0,02703	0,01924	0,02045
Cs	0,00104	0,00181	0,00177	0,00158	0,00118	0,0016	0,00202	0,00194	0,00102	0,00782	0,00702	0,00757	0,00804	0,00742	0,00679	0,00572	0,00431	0,00458
Ba	6,098	6,451	6,384	6,349	5,944	6,267	6,289	5,781	3,348	11	11,06	10,86	11,32	7,919	6,215	2,309	1,472	0,832

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

La	0,1076	0,1112	0,1104	0,1072	0,1006	0,1023	0,1024	0,07672	0,01579	0,25	0,2532	0,2494	0,2589	0,1639	0,1213	0,03411	0,0263	0,0135
Ce	0,1522	0,1597	0,1622	0,1565	0,1437	0,152	0,1459	0,1108	0,02401	0,6238	0,6348	0,6274	0,6449	0,4188	0,312	0,1034	0,06613	0,0441
Pr	0,02741	0,02841	0,02933	0,02774	0,02611	0,02699	0,02777	0,01967	0,00424	0,06978	0,07023	0,07128	0,07184	0,04849	0,03597	0,01283	0,00866	0,00546
Nd	0,1035	0,1059	0,1083	0,1018	0,09861	0,1062	0,1007	0,07796	0,01818	0,2673	0,2579	0,2555	0,269	0,1869	0,1455	0,0552	0,03454	0,02596
Sm	0,01676	0,01863	0,01747	0,01881	0,01787	0,01733	0,01796	0,01446	0,00286	0,0488	0,04856	0,05189	0,05319	0,03614	0,02592	0,01091	0,0066	0,00450
Eu	0,00397	0,00461	0,00504	0,00468	0,00418	0,00422	0,00452	0,00365	0,00084	0,013	0,01432	0,01265	0,0134	0,00909	0,00610	0,00299	0,00140	0,00143
Gd	0,0334	0,01737	0,02138	0,01811	0,03114	0,0161	0,01617	0,01361	0,00618	0,0468	0,05213	0,05012	0,09348	0,06832	0,02528	0,0117	0,00647	0,00974
Tb	0,00214	0,00240	0,00233	0,00206	0,00213	0,00237	0,00230	0,00169	0,00023	0,0064	0,00599	0,00625	0,00645	0,00471	0,00351	0,00123	0,00090	0,00054
Dy	0,01353	0,01366	0,01423	0,01369	0,01318	0,01386	0,01319	0,00996	0,00312	0,03674	0,03905	0,03973	0,0397	0,02905	0,02095	0,00870	0,00522	0,00398
Ho	0,00232	0,00278	0,00275	0,00271	0,00274	0,0026	0,00267	0,00210	0,00046	0,00797	0,00877	0,00758	0,00815	0,00614	0,00485	0,00167	0,00117	0,00084
Er	0,00856	0,00863	0,00806	0,00861	0,00748	0,00823	0,00777	0,00709	0,00194	0,02542	0,0243	0,0221	0,02491	0,01897	0,01571	0,0068	0,00422	0,00343
Tm	0,00104	0,00112	0,00119	0,0011	0,00098	0,00115	0,00108	0,00096	0,00021	0,00395	0,00375	0,00390	0,00371	0,00284	0,00213	0,00101	0,00058	0,00047
Yb	0,00931	0,00887	0,00738	0,00827	0,00840	0,00821	0,00844	0,00621	0,00213	0,0206	0,02073	0,02392	0,0243	0,01695	0,0154	0,00799	0,00407	0,00400
Lu	0,00124	0,00107	0,00109	0,00148	0,00121	0,00119	0,00132	0,00103	0,00022	0,00336	0,00372	0,00306	0,00306	0,00238	0,00236	0,00127	0,00059	0,00056
Hf	0,00404	0,00371	0,00408	0,00430	0,00469	0,00366	0,00727	0,00737	0,00224	0,00674	0,00745	0,00745	0,00823	0,00608	0,00501	0,00272	0,00156	0,00229
W	0,00028	0,00211	0,00153	0,00106	0,00243	0,00063	0,00789	0,00404	0,00149	0,00856	0,00934	0,01102	0,00966	0,00534	0,00541	0,00174	0,00031	6,31E-05
Pb	0,01995	0,02958	0,02532	0,02694	0,01267	0,01607	0,0217	конт.	0,01132	1,385	1,425	1,415	1,429	0,9435	0,5273	0,1083	0,04788	0,03002
Bi	0,00061	0,00064	0,00101	0,00067	0,00091	0,00049	0,00112	0,00056	0,00029	0,01753	0,01656	0,01648	0,01423	0,00853	0,00581	0,00153	0,00073	0,00084
Th	0,01917	0,01998	0,01908	0,01921	0,01885	0,01915	0,01989	0,01768	0,00232	0,03183	0,03243	0,03425	0,0307	0,02478	0,01902	0,00623	0,00234	0,00256
U	0,0032	0,0028	0,0027	0,0031	0,0030	0,0028	0,0030	0,0028	0,0004	0,0019	0,0026	0,0022	0,0020	0,0025	0,0013	0,0003	0,0004	0,0005
C _{орг.} , МГ/Л	16,71	15,20	15,10	14,88	14,56	14,45	14,28	14,15	7,68	141,44	138,22	137,89	135,20	55,10	38,75	27,14	11,87	11,33

Таблица 9 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2009, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	KAR-1									ZPBL-1								
	100 мкм	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,4 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа
Na	1089	1337	1153	1170	1186	1190	1177	1204	1325	983	828,5	846,7	783,1	911,7	791,2	668,8	612,7	708,8
Mg	1114	1060	1187	1189	1194	1187	1182	1202	1010	1167	1274	1297	1229	1144	1248	772,5	635,2	392,8
Al	66,23	53,5	53,14	53,99	37,92	25,27	23,49	76,59	11,98	252,1	256,9	277,5	271,4	260,8	281,3	139,9	87,4	49,88
Si	2555	2360	2529	2548	2487	2463	2497	2538	2288	2314	2596	2555	2473	2326	2495	2578	2453	2338
K	220,7	219,1	225,7	230,5	236,4	229,9	235,4	239,4	220,2	63,71	68,2	73,45	58,57	59,86	72,89	53,29	43,33	37,16
Ca	4265	4121	4163	4186	4146	4187	4239	4255	3762	1778	1788	1851	1761	1750	1852	1039	810,8	481,4
Sc	0,292	0,318	0,315	0,326	0,3045	0,2862	0,2885	0,2779	0,293	0,4207	0,4271	0,4202	0,402	0,3888	0,4114	0,3205	0,2929	0,2587
Ti	0,8458	0,7561	0,7276	0,8097	0,542	0,3499	0,3305	0,284	0,1997	1,659	1,689	2,094	1,984	2,016	2,13	0,3922	0,2818	0,1576
V	0,2896	0,2936	0,2691	0,2716	0,1314	0,06587	0,05704	0,05467	0,04584	0,2791	0,2461	0,3415	0,4325	0,4416	0,4432	0,06	0,09948	0,05714
Cr	0,2916	0,2301	0,2569	0,2814	0,2257	0,2245	0,2464	0,2339	0,1365	1,62	1,451	1,668	1,618	1,644	1,526	0,7237	0,4319	0,208
Mn	37,72	9,76	9,896	10,57	9,477	16,34	17,22	19,46	17,98	47,44	44,38	44,94	45,31	47,3	47,21	27,79	21,13	13,43
Fe	1882	1708	1575	1621	743	242,6	165,4	38,3	18,89	7651	6168	8306	9694	9348	9743	1257	1202	484,4
Co	0,1752	0,02547	0,03366	0,04203	0,0256	0,0378	0,08121	0,1181	0,05831	0,9834	0,8826	0,9504	0,9552	0,9363	0,9916	0,5101	0,3396	0,1822
Ni	0,2887	0,1891	0,1932	0,195	0,1973	0,2272	0,3434	0,3393	0,3337	1,67	1,489	1,615	1,594	1,656	1,792	0,8225	0,4955	0,284
Cu	0,2614	0,3033	0,3094	0,3104	0,319	0,0855	0,1444	0,4453	0,1168	0,1086	0,1221	0,1629	0,165	0,349	0,5211	0,07662	0,06777	0,02399
Zn	5,09	3,348	1,496	2,167	2,336	7,403	14,9	32,5	58,65	5,56	5,376	6,538	6,808	19,34	21,11	4,557	4,185	2,895
Ga	0,00844	0,00263	0,00701	0,00599	0,00378	0,00251	0,00217	0,00837	0,00182	0,00795	0,01603	0,02157	0,02025	0,01242	0,02406	0,00501	0,00379	0,00111
Ge	0,00464	0,00374	0,00618	0,00521	0,00237	0,00291	0,00261	0,00444	0,00424	0,00536	0,00702	0,00694	0,00774	0,00485	0,00908	0,0032	0,00325	0,00117
As	0,1377	0,1657	0,1578	0,1639	0,1436	0,1255	0,1245	0,1155	0,1222	0,2885	0,2642	0,3023	0,3024	4,056	4,063	0,15	0,1319	0,105
Rb	0,554	0,5573	0,6316	0,5863	0,5798	0,5606	0,5461	0,5513	0,7356	0,2886	0,2755	0,2652	0,2504	0,2804	0,3601	0,2461	0,2058	0,1778
Sr	23,86	22,19	22,34	22,84	22,3	22,17	22,21	22,4	20,38	8,02	7,813	8,184	7,833	8,218	8,876	4,666	3,36	2,106
Y	0,08805	0,06824	0,06555	0,06685	0,04915	0,03945	0,03681	0,02948	0,01905	0,3859	0,358	0,3811	0,3768	0,3947	0,4053	0,1928	0,1093	0,0595
Zr	0,08575	0,07037	0,07203	0,07705	0,07792	0,06288	0,06208	0,05941	0,03529	0,3907	0,377	0,4127	0,4091	0,4208	0,441	0,1462	0,0934	0,00927
Nb	0,00207	0,00254	0,02208	0,01642	0,01393	0,007514	0,004374	0,004452	0,03057	0,0117	0,01435	0,01533	0,01461	0,01226	0,03951	0,01633	0,00963	0,00398
Mo	0,1238	0,1148	0,1591	0,1431	0,1387	0,1334	0,1294	0,1359	0,1457	0,00767	0,00967	0,00715	0,00837	0,00565	0,03928	0,0155	0,00985	0,00458
Cd	0,01979	0,001591	0,00373	0,00267	0,00537	0,01579	0,01578	0,01279	0,00997	0,00526	0,00554	0,01019	0,00716	1,146	1,215	0,00437	0,00456	0,00141
Sn	0,08292	0,003563	0,00838	0,04199	0,00723	0,0686	0,07019	0,06976	0,06383	0,00502	0,00181	0,00762	0,00272	0,07649	0,09702	0,00087	0,00169	0,01238
Sb	0,01899	0,01575	0,05551	0,038	0,03547	0,03492	0,02831	0,02689	0,05502	0,03818	0,0305	0,03127	0,02835	0,1038	0,2103	0,03675	0,03585	0,00741
Cs	0,00315	0,00174	0,00298	0,00332	0,00284	0,00245	0,00242	0,00254	0,00308	0,00156	0,00285	0,00243	0,00241	0,00162	0,0027	0,00251	0,00213	0,00157
Ba	4,546	3,779	3,984	3,992	3,668	3,576	3,545	3,387	3,461	5,058	4,844	5,33	5,238	21,4	22,88	2,433	1,34	0,9848

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещёры)*

La	0,1946	0,1358	0,1339	0,1359	0,08468	0,05241	0,04729	0,02925	0,01639	0,3506	0,333	0,3769	0,3736	0,3723	0,4042	0,1388	0,06915	0,03412
Ce	0,3637	0,2506	0,259	0,263	0,1623	0,09989	0,08909	0,05461	0,03134	0,9116	0,8681	0,9764	0,963	0,9449	1,019	0,4045	0,2029	0,1104
Pr	0,04995	0,03404	0,03522	0,03549	0,02225	0,01428	0,01311	0,007983	0,00397	0,09775	0,0949	0,1069	0,1065	0,1053	0,1112	0,0465	0,02347	0,01346
Nd	0,190	0,139	0,145	0,144	0,092	0,059	0,052	0,032	0,019	0,3877	0,3718	0,4167	0,4109	0,4014	0,4289	0,1968	0,1041	0,06107
Sm	0,03063	0,02167	0,02154	0,02288	0,01337	0,00890	0,00782	0,00520	0,00293	0,07373	0,07234	0,07558	0,07692	0,07637	0,08356	0,03529	0,02281	0,01123
Eu	0,00748	0,00543	0,00522	0,00514	0,00428	0,00276	0,00238	0,00186	0,00114	0,01569	0,01435	0,01627	0,01644	0,01704	0,01877	0,00809	0,00471	0,00231
Gd	0,0264	0,03486	0,01923	0,0203	0,01282	0,01055	0,00922	0,00598	0,00733	0,1477	0,07444	0,0773	0,07887	0,1504	0,08221	0,03816	0,01903	0,02391
Tb	0,00298	0,00197	0,0022	0,00230	0,00140	0,00094	0,00074	0,00078	0,00046	0,00953	0,00962	0,01041	0,01062	0,01014	0,01193	0,0045	0,00264	0,00140
Dy	0,01667	0,01186	0,01342	0,01198	0,00913	0,00658	0,00582	0,00449	0,00262	0,06085	0,06003	0,06738	0,06608	0,06545	0,07038	0,03066	0,0178	0,00904
Ho	0,00277	0,00242	0,00273	0,00225	0,00175	0,00127	0,00128	0,00087	0,00066	0,01347	0,01304	0,01398	0,01347	0,0135	0,01504	0,00661	0,00414	0,00201
Er	0,0091	0,00734	0,00818	0,00654	0,0058	0,00407	0,00365	0,00263	0,00233	0,04192	0,0412	0,04401	0,04136	0,04304	0,0446	0,02152	0,01391	0,00669
Tm	0,00129	0,00093	0,00112	0,00099	0,00076	0,00059	0,00064	0,00031	0,00036	0,00639	0,00630	0,00626	0,00590	0,00594	0,00641	0,00362	0,00201	0,00102
Yb	0,00893	0,00636	0,00711	0,00741	0,00666	0,00474	0,00404	0,00308	0,00175	0,04116	0,03932	0,04482	0,04485	0,04488	0,04763	0,02297	0,01391	0,00799
Lu	0,00125	0,00083	0,00127	0,00127	0,00087	0,00072	0,00063	0,00063	0,00014	0,00613	0,00603	0,00693	0,00652	0,00600	0,00706	0,00359	0,00219	0,00132
Hf	0,00354	0,00248	0,00448	0,00417	0,00484	0,00408	0,00389	0,00296	0,00595	0,01356	0,01222	0,01437	0,01309	0,01482	0,01821	0,00694	0,00402	0,00062
W	0,00199	0,00872	0,01375	0,01139	0,01265	0,00581	0,00371	0,00555	0,00618	0,0009	7,95E-05	0,00013	0,00032	0,00086	0,00616	0,0028	0,00186	0,00196
Pb	0,0836	0,07318	0,1141	0,09126	0,04129	0,02456	0,05096	0,02362	0,01952	0,136	0,1482	0,2131	0,1974	0,2655	0,313	0,01163	0,00396	0,00212
Bi	0,00084	0,00113	0,00157	0,00137	0,00111	0,00025	0,0004	0,00011	0,00031	0,00114	0,00114	0,00168	0,00143	0,00189	0,00195	0,00022	0,00031	2,53E-05
Th	0,01738	0,01864	0,01863	0,021	0,01707	0,01212	0,01123	0,00817	0,00454	0,09776	0,09637	0,1054	0,1043	0,11	0,1123	0,03304	0,01863	0,00209
U	0,02307	0,01924	0,01947	0,01929	0,0176	0,01617	0,01628	0,01504	0,00949	0,01117	0,01106	0,0122	0,01217	0,01328	0,01392	0,00469	0,00225	0,00101
C _{орг.} , МГ/Л	17,68	17,72	13,08	11,12	10,85	10,80	10,50	9,72	8,32	58,65	53,70	48,51	40,90	34,91	32,43	10,90	10,72	9,96

Таблица 10. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия, ручьи, 2009, Тулуза), мкг/л

проба	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16
Na	1138	2613	2707	2742	1268	1973	1843	2965	2129	2745	1143	1265	983,8	975,4	1138	2547
Mg	708,6	746,2	1292	718,7	773,9	824,7	2302	1256	1463	860,5	735	787,3	545,2	969,8	1340	827,8
Al	835,4	536,4	153,5	218,8	157,9	124,6	219,4	392,6	114,5	137,9	146,7	115,8	176,2	108	93,14	184,1
Si	4707	4299	3860	3197	2930	3001	4300	4790	3933	3151	3077	2865	3031	2330	2963	3072
K	58,04	242	548,6	301,1	78,41	172,2	548,7	754	514,9	206,9	148,5	198,3	117,9	309,4	251,4	315,7
Ca	1885	2225	3679	2856	3471	4431	6408	3334	5648	4756	3317	3732	2543	3913	6622	3932
Sc	0,7667	0,6464	0,4455	0,3994	0,3767	0,346	0,5261	0,6365	0,4534	0,3762	0,3679	0,3547	0,3851	0,2883	0,3666	0,403
Ti	17,12	5,136	2,359	1,489	0,9397	0,8438	3,518	5,679	1,807	0,7559	0,7311	0,6835	1,036	0,6592	0,7347	1,168
V	2,478	1,159	0,2837	0,29	0,1657	0,2079	0,5231	0,5694	0,3414	0,235	0,1617	0,2252	0,234	0,1533	0,1223	0,2617
Cr	2,281	1,685	0,5359	0,5228	0,3258	0,277	0,8972	1,335	0,4589	0,2705	0,2725	0,2658	0,3209	0,2061	0,2476	0,4424
Mn	10,46	9,219	3,031	2,609	1,628	2,424	28,97	6,369	9,978	1,845	1,384	3,077	1,71	4,14	4,316	3,903
Fe	1219	944,5	150,2	126	83,11	95,42	652,3	394,8	126,7	32,68	50,68	75,71	79,13	74,35	195	169,2
Co	0,5634	0,4044	0,05968	0,06101	0,02895	0,03806	0,1544	0,09583	0,04361	0,02188	0,01807	0,02336	0,04186	0,01499	0,05047	0,06661
Ni	1,378	1,382	0,6854	0,6876	0,4542	0,4214	0,9265	1,397	0,5171	0,3865	0,3305	0,3184	0,5017	0,363	0,4667	0,6862
Cu	1,352	2,403	1,676	2,18	1,81	1,283	1,067	3,301	1,292	1,333	0,9333	1,312	2,229	1,073	0,7958	1,531
Zn	5,113	4,349	4,215	2,993	2,584	2,753	4,101	7,736	1,924	1,677	1,789	1,487	3,283	1,868	1,558	2,879
Ga	0,1309	0,04519	0,01428	0,01117	0,007399	0,005652	0,02136	0,03961	0,01469	0,006194	0,005686	0,006353	0,006575	0,005552	0,006579	0,009481
Ge	0,01427	0,01248	0,005257	0,007069	0,005318	0,003517	0,009101	0,01043	0,007633	0,005305	0,005321	0,004786	0,008075	0,005156	0,00591	0,007585
As	0,2373	0,1792	0,09253	0,09947	0,09293	0,0902	0,1406	0,2111	0,08912	0,08531	0,0757	0,09994	0,08734	0,07431	0,09983	0,0987
Rb	0,5181	0,6748	1,332	0,621	0,2852	0,4081	0,7752	1,22	1,45	0,4748	0,4431	0,5867	0,3593	0,5728	0,4503	0,7172
Sr	13,55	13,91	16,9	13,38	12,47	16,76	19,7	15,15	18,94	16,98	12,61	14,78	12,28	16,02	20,25	17,6
Y	0,4123	0,5996	0,2542	0,2752	0,2398	0,1652	0,3294	0,5681	0,2455	0,1667	0,1453	0,1322	0,1319	0,1472	0,1607	0,1736
Zr	0,3272	0,4825	0,1993	0,1439	0,1316	0,07955	0,3968	0,6946	0,178	0,1063	0,08481	0,09041	0,07282	0,08066	0,1163	0,1421
Nb	0,06846	0,03444	0,01688	0,01094	0,00855	0,00471	0,01609	0,0225	0,00707	0,00241	0,00183	0,03045	0,0189	0,01273	0,01008	0,00852
Mo	0,03235	0,02061	0,01832	0,04191	0,02586	0,03026	0,1307	0,0481	0,05935	0,01545	0,00434	0,06308	0,03976	0,1357	0,04707	0,03944
Cd	0,0178	0,0179	0,04527	0,0206	0,011	0,01118	0,01051	0,01734	0,00967	0,01054	0,009163	0,00777	0,00842	0,00903	0,01021	0,01454
Sn	0,01951	0,01592	0,00990	0,03616	0,00432	0,00129	0,01191	0,03914	0,00175	0,00897	0,00267	0,00880	0,00673	0,00362	0,00251	0,01539
Sb	0,08608	0,05128	0,03125	0,02784	0,04209	0,0196	0,02206	0,03801	0,01806	0,01703	0,01351	0,05677	0,03599	0,02864	0,02437	0,03231
Cs	0,00462	0,00435	0,00203	0,00149	0,00100	0,00148	0,00293	0,00442	0,00276	0,00211	0,00074	0,00212	0,00153	0,00189	0,00245	0,00347
Ba	11,49	6,33	5,524	5,651	7,713	6,255	7,434	5,848	8,664	6,137	5,35	6,391	4,978	9,394	11,88	6,835
La	0,7131	1,355	0,5003	0,6276	0,5036	0,3303	0,6229	2,406	0,6081	0,3493	0,2717	0,2539	0,2345	0,3049	0,3016	0,468

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

Ce	1,438	2,313	0,6107	0,8981	0,535	0,3361	0,9373	3,345	0,7708	0,4535	0,3451	0,3146	0,3727	0,4054	0,3406	0,7627
Pr	0,1797	0,3443	0,1215	0,1546	0,1281	0,08229	0,1539	0,4737	0,1469	0,08717	0,07195	0,06725	0,0622	0,0799	0,07677	0,1125
Nd	0,672	1,281	0,4754	0,5826	0,4883	0,3255	0,5686	1,53	0,5534	0,3309	0,2858	0,2544	0,2468	0,3081	0,2926	0,4064
Sm	0,1187	0,2143	0,08134	0,09299	0,08353	0,05963	0,1002	0,1934	0,0951	0,05812	0,04989	0,04576	0,04054	0,05092	0,04735	0,05966
Eu	0,0293	0,04535	0,01812	0,02047	0,01719	0,01213	0,01888	0,03686	0,01792	0,01261	0,01177	0,009675	0,00997	0,01042	0,01152	0,01253
Gd	0,1147	0,2037	0,07196	0,08896	0,07262	0,05226	0,09187	0,1932	0,07749	0,05045	0,04247	0,03693	0,04182	0,04746	0,0479	0,0541
Tb	0,01481	0,02414	0,009095	0,009943	0,009104	0,00675	0,01163	0,02224	0,009606	0,005756	0,005143	0,00499	0,004514	0,004982	0,005517	0,006111
Dy	0,08946	0,1346	0,05252	0,05528	0,05007	0,03365	0,06302	0,123	0,05294	0,03384	0,0298	0,02665	0,02826	0,0293	0,02744	0,03363
Ho	0,01591	0,02332	0,009748	0,01015	0,008673	0,006414	0,01202	0,02141	0,009568	0,00640	0,005699	0,005232	0,005493	0,00520	0,00565	0,006589
Er	0,052	0,07114	0,02707	0,02929	0,02554	0,01666	0,03514	0,06539	0,02661	0,01857	0,01539	0,01762	0,01488	0,01591	0,01706	0,02003
Tm	0,00715	0,00936	0,00358	0,00406	0,00347	0,00241	0,00484	0,00863	0,00343	0,00266	0,00202	0,00159	0,00221	0,00232	0,00246	0,00298
Yb	0,04542	0,0579	0,02362	0,02531	0,02352	0,01654	0,0347	0,0562	0,02604	0,01571	0,01487	0,01368	0,01267	0,0142	0,01442	0,01813
Lu	0,00608	0,00863	0,003496	0,003918	0,003021	0,002271	0,004982	0,008177	0,003408	0,002379	0,001994	0,002388	0,002121	0,002179	0,00238	0,002536
Hf	0,01819	0,01839	0,008847	0,006763	0,006766	0,004149	0,01281	0,0241	0,006258	0,005086	0,003884	0,006068	0,005651	0,006181	0,006223	0,005911
W	0,007935	0,005506	0,002853	0,002551	0,001545	0,001007	0,006389	0,01087	0,002262	0,004722	5,71E-05	0,005262	0,003312	0,002695	0,001156	0,002385
Tl	0,001395	0,002796	0,001113	0,001586	0,001771	0,001154	0,000616	0,001914	0,00042	0,000662	0,000874	0,0005711	0,000562	0,001339	0,000242	0,001626
Pb	0,5198	0,3442	0,0729	0,05492	0,03856	0,02737	0,112	0,1757	0,05149	0,0598	0,05722	0,1573	0,09558	0,06976	0,0497	0,09281
Bi	0,00478	0,003031	0,001149	0,00053	0,000602	0,000467	0,002308	0,001577	0,000584	0,000674	0,001188	0,00103	0,000690	0,000879	0,001209	0,00106
Th	0,1653	0,1813	0,04801	0,05767	0,04426	0,02448	0,1019	0,1889	0,06058	0,0367	0,0288	0,02553	0,02659	0,01889	0,0318	0,0489
U	0,0287	0,03167	0,01392	0,02108	0,01589	0,01595	0,03768	0,06502	0,03061	0,01465	0,01078	0,01378	0,01218	0,04213	0,02201	0,02381
C _{орг.} МГ/Л	38,65	29,72	13,38	12,30	11,87	12,09	18,86	18,00	9,94	8,43	9,08	8,65	10,15	10,90	11,98	11,23

Таблица 10 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия, ручьи, 2009, Тулуза), мкг/л

проба	R-17	R-18	R-19	R-20	R-21	R-22	R-23	R-24	OR-1	ZPBL	KAR-1	KAR-2	KAR-4	KAR-5	KAR-6	KAR-7	OR-1 14.07.09	OR-1 16.07.09	OR-1 19.07.09
	Na	2135	1214	3038	1364	2652	2142	4291	4258	1499	857,4	1017	7110	1496	1024	706,9	878,3	805,6	814,6
Mg	1250	1119	1493	1667	1815	2107	4853	2068	986,8	1325	947,4	615,9	1421	1250	692,9	535,4	581,6	587,5	611,6
Al	83,49	36,52	171,9	61,38	27,32	22,2	29,03	72,4	258,8	320,3	110,9	352,1	160,3	82,7	227,8	56,4	204,3	187,4	173,6
Si	3980	2232	3820	3025	3386	2700	3717	3160	3514	2472	2308	2816	3624	2669	652,7	1697	2209	2109	2023
K	481,6	363,3	591,5	149	1017	114,1	2028	763	151,6	68,33	186,8	627,5	419,1	194,2	48,38	208,4	46,39	50,27	53,28
Ca	5078	12950	7981	18120	11920	19400	28750	10220	3466	2720	3540	2597	5846	5446	2725	1787	2209	2240	2417
Sc	0,4784	0,2683	0,5027	0,3736	0,374	0,2817	0,3872	0,3369	0,422	0,4104	0,2984	0,3838	0,4684	0,3562	0,09527	0,1876	0,2954	0,3055	0,2851
Ti	0,6452	0,4317	1,078	0,5449	0,3805	0,3563	0,3826	0,6886	1,208	2,615	0,9548	1,975	1,692	0,8597	1,322	0,4023	1,03	0,7846	0,6889
V	0,1458	0,1067	0,2258	0,08886	0,1174	0,08584	0,1867	0,2208	0,2389	0,768	0,316	1,683	0,4999	0,3187	0,2663	0,08613	0,1453	0,1215	0,1119
Cr	0,3816	0,1677	0,3919	0,3101	0,1124	0,1255	0,2119	0,2601	0,5835	1,853	0,3154	0,8406	0,6	0,3049	0,228	0,147	0,4269	0,4475	0,3977
Mn	1,641	6,987	13,12	1,752	3,743	27,6	4,63	6,476	14,85	42,09	83,86	14,09	425,2	65,59	19,75	3,41	8,088	9,726	10,27
Fe	31,29	57,55	141,3	41,2	28,38	103,1	42,93	131,8	467,1	11820	1998	3695	4575	3081	757,3	80,73	234,1	177,4	188,1
Co	0,01967	0,02376	0,07779	0,01944	0,00864	0,09824	0,01973	0,02435	0,1341	0,8827	0,4796	0,2431	2,306	0,3649	0,195	0,01267	0,09486	0,1079	0,0959
Ni	0,3392	0,3132	0,6288	1,21	0,2479	0,6442	0,2767	0,4446	1,628	1,666	0,6186	1,1	0,9449	0,4378	0,4328	0,2361	0,6969	0,7922	0,6589
Cu	1,122	1,271	1,673	1,855	1,146	0,6199	1,072	1,31	0,9796	0,578	0,6912	2,244	0,8159	0,3284	0,4111	0,559	0,8883	0,8197	0,7432
Zn	1,217	3,343	4,293	1,835	2,888	3,476	9,703	2,482	3,657	6,607	4,332	5,072	6,86	3,22	6,052	2,63	1,955	1,936	3,448
Ga	0,00567	0,01105	0,01066	0,00498	0,00584	0,00305	0,00558	0,01089	0,00979	0,03518	0,01564	0,03522	0,04944	0,01079	0,02601	0,00423	0,00830	0,00797	0,00635
Ge	0,00447	0,00341	0,00714	0,00293	0,00350	0,0017	0,00494	0,00370	0,00637	0,00598	0,00407	0,01159	0,01368	0,00702	0,00394	0,00204	0,00687	0,00354	0,00447
As	0,06819	0,07425	0,1132	0,1055	0,07614	0,1462	0,05602	0,1023	0,13	0,3355	0,3566	0,3201	0,3345	0,1691	0,2082	0,08808	0,1114	0,1087	0,1141
Rb	1,314	0,7782	0,7641	0,3103	0,6719	0,1606	0,9833	0,7756	0,4414	0,2669	0,5399	0,8698	0,8864	0,531	0,1959	0,5098	0,2702	0,2741	0,2748
Sr	17,88	26,01	30,09	23,86	34,78	36,22	44,11	25,79	13,09	15,16	22,15	18,67	43,8	34,52	15,58	9,822	7,292	7,304	7,475
Y	0,1959	0,07516	0,3526	0,1311	0,1692	0,03762	0,04512	0,09278	0,1975	0,4123	0,1095	0,2828	0,1972	0,1082	0,141	0,04225	0,1907	0,1797	0,1585
Zr	0,1291	0,06709	0,1927	0,1723	0,09368	0,09312	0,05241	0,08486	0,1715	0,4597	0,09204	0,1778	0,1861	0,09034	0,07172	0,04208	0,1528	0,1535	0,1406
Nb	0,00535	0,00369	0,00654	0,00339	0,00140	0,00189	0,03142	0,02129	0,01626	0,01696	0,01632	0,0177	0,01719	0,00749	0,01307	0,00350	0,01036	0,00866	0,00661
Mo	0,02876	0,074	0,3072	0,01668	0,09611	0,0498	0,3816	0,1041	0,01125	0,02426	0,1073	0,06514	0,0904	0,1425	0,01632	0,04585	0,00499	0,00356	0,00143
Cd	0,00516	0,00928	0,01238	0,00699	0,01758	0,0149	0,01361	0,00884	0,01047	0,01963	0,01986	0,03563	0,2258	0,00626	0,01632	0,01201	0,00397	0,00381	0,00301
Sn	0,00538	0,01557	0,00581	0,00142	0,01741	0,00271	0,00857	0,00459	0,00051	0,0164	0,03141	0,04738	0,04884	0,00032	0,01648	0,04421	0,00034	0,00089	0,00183
Sb	0,01801	0,01143	0,02782	0,01715	0,03013	0,02086	0,04965	0,03757	0,03378	0,02841	0,06275	0,05237	0,046	0,02165	0,03597	0,02158	0,03626	0,03328	0,03129
Cs	0,00181	0,00167	0,00319	0,00250	0,00188	0,00457	0,00372	0,00395	0,00314	0,00191	0,00498	0,00514	0,00823	0,00376	0,00225	0,00396	0,00128	0,00151	0,0014
Ba	7,768	25,7	18,34	16,9	16,23	15,57	30,82	14,62	6,82	6,221	5,681	4,201	12,2	6,887	7,285	2,203	9,273	9,025	8,82

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

La	0,4801	1,96	0,8385	0,4711	0,2198	0,02032	0,449	1,299	0,3907	0,4309	0,5239	0,5707	3,391	0,2359	0,3278	0,08997	0,4149	0,3807	0,3344
Ce	0,5359	2,354	1,243	0,4899	0,1264	0,02488	0,3293	1,382	0,6288	1,093	0,7528	1,565	5,103	0,4133	0,6354	0,1431	0,7533	0,6807	0,5773
Pr	0,1205	0,2865	0,2159	0,08084	0,05672	0,00568	0,06518	0,1933	0,09522	0,118	0,09774	0,1597	0,545	0,05979	0,09717	0,02274	0,1028	0,09538	0,08224
Nd	0,4434	0,7715	0,8242	0,2699	0,2422	0,02462	0,1869	0,5431	0,3673	0,4552	0,3292	0,624	1,592	0,2211	0,3711	0,0837	0,3924	0,3635	0,3182
Sm	0,07237	0,02153	0,1354	0,02634	0,04288	0,00599	0,00943	0,02246	0,06351	0,08513	0,03669	0,1037	0,06989	0,03527	0,05771	0,01437	0,06342	0,05487	0,05286
Eu	0,01441	0,00502	0,02718	0,00642	0,00921	0,00232	0,00421	0,00596	0,01311	0,01849	0,00886	0,02229	0,01719	0,00856	0,01262	0,00252	0,01338	0,01295	0,01037
Gd	0,06406	0,05126	0,1257	0,03362	0,03996	0,00672	0,01461	0,03567	0,05607	0,09242	0,03774	0,09269	0,1188	0,03331	0,04308	0,0118	0,05632	0,05272	0,04765
Tb	0,00778	0,00323	0,01379	0,00403	0,00529	0,00072	0,00131	0,00314	0,00685	0,01134	0,00353	0,01047	0,00743	0,00343	0,00406	0,00126	0,00674	0,00658	0,00518
Dy	0,0444	0,02055	0,07584	0,02426	0,02722	0,00516	0,00808	0,01905	0,03536	0,0713	0,02252	0,05779	0,04468	0,02011	0,02621	0,00751	0,03854	0,03568	0,03298
Ho	0,00749	0,00266	0,01353	0,00470	0,00585	0,00113	0,00160	0,00328	0,00681	0,01502	0,00372	0,01004	0,00721	0,00355	0,00463	0,00124	0,00727	0,00661	0,00586
Er	0,02126	0,00974	0,03806	0,01401	0,01547	0,00404	0,00536	0,0102	0,02132	0,0472	0,01112	0,03035	0,02241	0,01212	0,01365	0,00409	0,02169	0,01927	0,01818
Tm	0,00300	0,00114	0,00526	0,00218	0,00176	0,00055	0,00059	0,00140	0,00292	0,00680	0,00155	0,00374	0,00300	0,00170	0,00224	0,00066	0,00291	0,00275	0,0024
Yb	0,01865	0,00774	0,03247	0,01457	0,01146	0,00466	0,00463	0,01047	0,01911	0,0441	0,01105	0,02577	0,02059	0,01138	0,01357	0,00436	0,01963	0,01842	0,01713
Lu	0,00260	0,00107	0,00511	0,00225	0,00206	0,00068	0,00069	0,00168	0,00300	0,00736	0,00167	0,00385	0,00317	0,00156	0,00185	0,00071	0,00295	0,00264	0,00212
Hf	0,00602	0,00357	0,00771	0,00588	0,00339	0,00377	0,00479	0,00534	0,00685	0,01554	0,00602	0,00768	0,01034	0,00480	0,00494	0,00303	0,00715	0,00621	0,00583
W	0,00097	0,00029	0,00141	4,60E-05	0,00226	0,00111	0,00541	0,00447	0,00195	0,00064	0,00445	0,01092	0,00556	0,00057	0,00358	0,00123	0,00103	0,00021	0,00079
Tl	0,00027	0,0011	0,0011	0,00147	0,0025	0,0017	0,0030	0,0002	0,0014	0,0007	0,0017	0,0043	0,0056	0,0018	0,0028	0,0030	0,0012	0,00128	0,0009
Pb	0,00259	0,03282	0,05409	0,02813	0,06676	0,03684	0,01815	0,04029	0,0717	0,4422	1,664	0,986	0,3519	0,09021	0,3133	0,09848	0,02868	0,02024	0,02216
Bi	2,91E-05	0,0005	0,0004	0,00015	0,00074	0,00027	0,00085	0,0011	0,0014	0,0026	0,00346	0,0032	0,0036	0,0018	0,00503	0,00153	0,00057	0,00041	0,00039
Th	0,04284	0,01666	0,06728	0,03252	0,0097	0,0073	0,0048	0,01418	0,04936	0,1183	0,02103	0,03555	0,03503	0,02136	0,01507	0,0067	0,05267	0,0459	0,04387
U	0,01697	0,01272	0,02682	0,01203	0,04596	0,00474	0,2957	0,04395	0,00924	0,01778	0,01888	0,02208	0,01301	0,01739	0,00372	0,01307	0,00925	0,0085	0,0070
C _{орг.} , мг/л	7,68	8,54	10,80	10,58	8,11	9,61	4,24	7,46	24,34	48,51	15,83	17,03	28,64	31,56	27,01	19,96	21,75	24,12	25,312

Таблица 11. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2010, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	OR-8														
	100 мкм	20 мкм	10 мкм	5 мкм	1 мкм	0,8 мкм	0,4 мкм	0,2 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	0,046 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1
Na	1219	1203	1211	1216	1208	1222	1219	1173	1227	1231	1229	1223	1231	1259	1228
Mg	1687	1690	1703	1720	1706	1760	1734	1670	1692	1700	1716	1702	1714	1712	1663
Al	20,5	9,111	9,141	9,21	7,219	8,48	7,257	6,434	6,742	6,902	6,152	8,544	6,781	7,044	5,498
Si	1280	1288	1338	1319	1290	1329	1359	1270	1327	1378	1342	1380	1355	1409	1196
K	808,6	809,9	812,1	816,8	820,4	824,8	836,7	805,5	821,5	829,5	815,7	840,9	825	842,1	867,4
Ca	6181	6217	6189	6251	6034	6351	6136	5830	6161	6096	5952	5973	6019	5965	5698
Sc	0,2256	0,2181	0,2181	0,2227	0,2217	0,2259	0,2211	0,2004	0,2026	0,1981	0,2014	0,2045	0,2101	0,2012	0,209
Ti	0,9235	0,2611	0,2638	0,2869	0,1557	0,2436	0,1775	0,1284	0,175	0,1554	0,1399	0,2479	0,1417	0,1825	0,153
V	0,1259	0,09901	0,09477	0,1061	0,07081	0,1003	0,07716	0,07243	0,1237	0,09086	0,06832	0,0776	0,07495	0,07584	0,1013
Cr	0,1611	0,07049	0,07641	0,06626	0,06748	0,05371	0,07354	0,07375	0,1364	0,07406	0,05689	0,04463	0,07106	0,06566	0,1071
Mn	2,412	0,9218	0,9145	0,923	0,6888	0,9133	0,7641	0,7135	0,9022	0,8487	0,735	0,7394	0,7485	0,8231	0,4627
Fe	34,15	17,08	16,89	16,95	11,59	14,66	12,08	8,949	9,881	12,26	7,018	10,74	8,846	10,2	4,463
Co	0,02378	0,007173	0,006404	0,008063	0,006279	0,007242	0,00833	0,006815	0,03939	0,005942	0,009087	0,01046	0,007475	0,0164	0,005643
Ni	0,1928	0,1462	0,1575	0,1577	0,1521	0,1592	0,2244	0,2091	0,3162	0,1523	0,2063	0,2007	0,2067	0,2373	0,07548
Cu	0,8534	0,6161	0,6273	0,6239	0,7532	0,6008	0,8308	0,7565	0,639	0,6118	0,7391	0,7727	0,7531	0,758	0,2447
Zn	48,72	37,83	38,1	41,77	17,28	42,53	19,1	18,09	41,39	39,69	17,12	18,95	24,94	24,38	0,8956
Ga	0,008229	0,003742	0,1908	0,003831	0,003043	0,003773	0,003864	0,003007	0,006798	0,002861	0,005821	0,002971	0,003213	0,004144	0,00229
Ge	0,003346	0,002011	0,002824	0,003192	0,001735	0,0016	0,002638	0,002619	0,006882	0,00204	0,004494	0,002055	0,002348	0,002901	0,0005544
As	33,87	26,45	28,64	26,97	19,1	29,38	17,41	16,3	25,71	29,45	18,26	18,49	18,24	17,27	0,06909
Rb	0,9732	0,9578	0,9504	0,9562	0,9446	0,9694	0,9624	0,9423	0,9404	0,9283	0,9376	0,9469	0,9562	0,9569	0,9246
Sr	12,07	11,9	11,93	12,06	11,36	12,12	11,46	11,26	11,92	11,82	11,21	11,25	11,32	11,32	10,51
Y	0,03058	0,02493	0,02272	0,02285	0,01506	0,0231	0,01445	0,01253	0,021	0,02024	0,01044	0,01146	0,01423	0,01227	0,003742
Zr	0,01506	0,01089	0,009274	0,009832	0,009437	0,00917	0,008138	0,00763	0,008727	0,01048	0,006812	0,00928	0,008356	0,008524	0,002246
Nb	0,001727	1,82E-05	0,0001032	0,0003612	0,0001245	7,72E-05	5,79E-05	0,0005704	0,001102	0,0003417	0,0003853	0,0001385	0,0001917	4,35E-05	0,0001859
Mo	0,06736	0,07882	0,07855	0,08302	0,07733	0,08007	0,08126	0,0853	0,08617	0,07662	0,0824	0,08015	0,09609	0,07866	0,07336
Cd	0,004018	0,002788	0,004052	0,002603	0,003842	0,0019	0,002445	0,0001765	0,006315	0,001582	0,003043	0,001414	0,003822	0,003515	0,001748
Sn	0,01288	0,01339	0,01227	0,02271	0,004927	0,009935	0,007799	0,003428	0,01177	0,01247	0,007064	0,005685	0,004002	0,00513	0,00012
Sb	0,09588	0,07157	0,07085	0,06876	0,03952	0,07194	0,03925	0,04355	0,0756	0,07161	0,05286	0,04175	0,04365	0,04343	0,01089
Cs	0,1158	0,08567	0,08261	0,1026	0,04591	0,1066	0,04474	0,04502	0,105	0,1011	0,04527	0,04394	0,0463	0,04495	0,0006368
Ba	105,7	83,2	83,28	92,9	40,71	94,51	41,55	41,43	92,77	91,34	40,64	41,25	40,27	40,61	4,892

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

Ba	107,1	82,98	82,38	93,16	40,71	94,6	41,54	40,82	92,58	91,14	40,48	40,88	41,3	40,55	4,867
La	0,06144	0,04008	0,03886	0,03954	0,0173	0,0366	0,02197	0,01298	0,02823	0,03108	0,009195	0,0134	0,01233	0,01162	0,006153
Ce	0,08197	0,04438	0,04584	0,04308	0,02008	0,04062	0,02666	0,01519	0,03044	0,03316	0,009836	0,01495	0,01307	0,01434	0,006415
Pr	0,01274	0,008242	0,008233	0,008807	0,003799	0,007664	0,00383	0,003308	0,005996	0,006874	0,002482	0,002911	0,002664	0,002835	0,001306
Nd	0,04916	0,03215	0,03364	0,03365	0,01487	0,02754	0,01655	0,0131	0,02458	0,02817	0,0104	0,0112	0,01183	0,0103	0,004428
Sm	0,007458	0,005102	0,004864	0,00572	0,003642	0,005934	0,002672	0,002971	0,005075	0,004541	0,002653	0,002341	0,002521	0,003151	0,001456
Eu	0,009997	0,007359	0,006705	0,007596	0,003498	0,00702	0,003721	0,003001	0,008597	0,007609	0,004517	0,0035	0,00368	0,003911	0,0001308
Gd	0,007787	0,005131	0,006176	0,00609	0,00324	0,005027	0,003147	0,002688	0,007142	0,004938	0,002445	0,00207	0,002339	0,002992	0,0009006
Tb	0,0009469	0,0005669	0,0006712	0,00036	0,0003339	0,0004797	0,0002034	0,0002155	0,000869	0,0004224	0,0003931	0,0001127	0,0002408	0,000498	3,04E-05
Dy	0,005552	0,00325	0,00472	0,003988	0,00202	0,002947	0,002381	0,001173	0,003858	0,002858	0,002115	0,002426	0,001961	0,001732	0,0002483
Ho	0,0008858	0,0005886	0,0006583	0,0008135	0,0003822	0,0005704	0,0004508	0,0003056	0,00123	0,0005996	0,0004547	0,000279	0,0004967	0,0005302	4,80E-05
Er	0,002978	0,001999	0,002937	0,001965	0,001268	0,002093	0,001404	0,001251	0,002492	0,001302	0,001842	0,001169	0,001295	0,001578	0,0005581
Tm	0,0004448	0,0002852	0,0002145	0,0003675	0,0001284	0,0002887	0,0001573	0,0001136	0,0005682	7,59E-05	0,0004592	0,0001108	9,12E-05	0,000327	1,57E-05
Yb	0,002939	0,00183	0,001941	0,001937	0,001164	0,002177	0,0009742	0,001251	0,002268	0,001863	0,00135	0,001024	0,001691	0,001543	0,0002199
Lu	0,0003906	0,000419	0,0003697	0,0003937	0,0001711	0,000399	0,0002626	0,0001678	0,0007834	0,0002836	0,0006944	0,0001174	0,0004497	0,0003299	2,15E-05
Hf	0,0005563	0,0006951	0,0003519	0,0006513	0,0002137	0,0005746	0,0004009	0,0002877	0,001354	0,0001968	0,0008764	0,0009149	0,0006373	0,0005289	0,0002087
W	0,006875	0,005637	0,006213	0,006466	0,006934	0,007058	0,00831	0,00778	0,007839	0,007668	0,007988	0,006735	0,008599	0,008661	0,000736
Tl	0,001382	0,00114	0,001424	0,001539	0,001408	0,001319	0,00165	0,001178	0,001945	0,001524	0,00147	0,001091	0,001355	0,001859	0,001312
Pb	0,07088	0,02135	0,02176	0,0231	0,01202	0,01828	0,0219	0,008907	0,01177	0,01515	0,00353	0,01007	0,008739	0,009918	0,001706
Bi	2,49E-05	2,95E-05	3,07E-05	9,01E-05	5,88E-06	3,26E-05	0,0001754	2,14E-05	0,0002603	0,0001349	0,000158	0,0001368	8,52E-05	6,36E-05	0,0001863
Th	0,004353	0,002291	0,001543	0,002407	0,001681	0,001095	0,001744	0,001277	0,001244	0,00124	0,002267	0,001211	0,001573	0,00201	0,0002763
U	0,02013	0,0188	0,02032	0,02001	0,02012	0,01871	0,02177	0,02003	0,01725	0,01727	0,01773	0,02008	0,02032	0,01884	0,01045
C _{орг.} , мг/л	5,50	5,42	5,37	5,26	5,20	5,15	5,15	5,15	5,10	5,10	5,04	5,04	5,00	4,99	8,46

Таблица 11 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2010, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	OR-1													
	100 мкм	20 мкм	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,4 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	0,1 мкм*	0,046 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1
Na	1048	1032	1048	1022	1059	1025	1041	1037	1026	1101	1111	1121	1078	993,5
Mg	958,5	952,3	938,6	936	939,5	923,1	923,1	930,3	918,6	976,3	962,8	979,9	965	831,3
Al	117,8	113,1	107,7	104	95,78	91,99	89,38	89,28	89,71	79,65	88,32	89,7	86,38	11,54
Si	2864	2877	2883	2851	2835	2863	2862	2834	2858	2513	2566	2553	2540	2549
K	251,7	251,1	251	248,1	253,3	247,9	248,7	250,7	252,5	262,7	262,7	268,1	262,9	274,4
Ca	3394	3365	3277	3301	3376	3311	3275	3322	3281	3381	3361	3505	3334	2771
Sc	0,5209	0,5203	0,5049	0,51	0,5059	0,5085	0,4968	0,5007	0,4724	0,5284	0,5172	0,5267	0,5065	0,473
Ti	1,069	0,8928	0,8771	0,8184	0,6811	0,7088	0,64	0,6407	0,6417	0,4743	0,6071	0,6702	0,6168	0,343
V	0,1728	0,1566	0,1518	0,1346	0,102	0,1049	0,105	0,1023	0,09814	0,08992	0,1116	0,1044	0,1035	0,03482
Cr	0,3249	0,3553	0,344	0,2796	0,3062	0,2853	0,3103	0,2996	0,3199	0,3378	0,3371	0,3204	0,317	0,09194
Mn	34,84	32,92	32,58	32,07	30,26	30,28	30,02	29,54	29,57	28,37	29,8	30	29,4	17,06
Fe	437,7	374,5	341,2	306	190,3	188,2	167,6	159,9	158,6	57,12	146,7	147,8	144,1	12,81
Co	0,2148	0,2048	0,2041	0,2002	0,1812	0,1884	0,1769	0,1786	0,1789	0,1612	0,1681	0,1778	0,1817	0,06094
Ni	0,6607	0,694	0,6757	0,6728	0,6648	0,653	0,6286	0,6302	0,6509	0,6536	0,6449	0,8699	0,6359	0,2805
Cu	0,8555	0,8627	0,8424	0,8389	0,9185	0,86	0,8607	0,8553	0,8759	0,8529	0,8826	0,9153	0,8864	0,4593
Zn	18,21	17,37	15,25	15,3	24,25	15,4	15,57	16,01	15,24	14,19	15,37	17,55	16,25	2,657
Ga	0,008316	0,007459	0,0149	0,004771	0,005403	0,01065	0,004913	0,004053	0,007878	0,00654	0,006484	0,003226	0,003623	0,002241
Ge	0,007313	0,007529	0,01333	0,006505	0,004883	0,01141	0,006054	0,005709	0,008857	0,006169	0,005012	0,00504	0,004182	0,004883
As	8,214	7,587	7,433	7,454	7,499	7,314	7,407	7,282	7,306	7,047	7,259	7,239	7,205	0,06053
Rb	0,9545	0,9383	0,9247	0,9349	0,9427	0,929	0,9173	0,9303	0,947	0,9318	0,934	0,9538	0,9375	0,9799
Sr	9,719	9,611	9,467	9,408	9,601	9,414	9,388	9,473	9,419	9,457	9,554	9,742	9,396	8,086
Y	0,1515	0,147	0,1458	0,1421	0,1368	0,1324	0,1261	0,1302	0,1302	0,1109	0,1308	0,1316	0,1249	0,0165
Zr	0,1252	0,1322	0,1207	0,1214	0,1168	0,116	0,1172	0,1075	0,1082	0,1059	0,1148	0,1092	0,1128	0,007832
Nb	0,003641	0,003221	0,003373	0,00233	0,001835	0,002886	0,001698	0,001772	0,00238	0,002048	0,002162	0,002264	0,001865	0,0003388
Mo	0,01321	0,00951	0,01568	0,00616	0,008181	0,01609	0,006214	0,005678	0,01023	0,007597	0,01073	0,005854	0,004991	0,006264
Cd	0,01022	0,008209	0,01263	0,007868	0,006753	0,01217	0,004865	0,005966	0,01143	0,004605	0,009315	0,006665	0,006271	0,002897
Sn	0,01702	0,01884	0,0176	0,009529	0,0154	0,006689	0,005913	0,01134	0,00366	0,01393	0,01435	0,07114	0,008012	0,005709
Sb	0,02372	0,02096	0,02347	0,02182	0,02195	0,02916	0,02381	0,02469	0,02494	0,1017	0,02373	0,02427	0,02276	0,01177
Cs	0,02385	0,02196	0,02262	0,02221	0,02224	0,02324	0,02119	0,02111	0,02252	0,02208	0,02165	0,0211	0,02152	0,004256
Ba	36,29	35,78	35,2	35,35	35,11	34,56	34,29	34,96	34,48	34,81	35,1	35,59	34,48	6,782

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

La	0,2597	0,2438	0,241	0,237	0,2051	0,2	0,1924	0,1945	0,1964	0,1388	0,1931	0,191	0,1799	0,01873
Ce	0,3688	0,3465	0,3373	0,3246	0,2924	0,2846	0,2684	0,2651	0,2751	0,1993	0,2622	0,2653	0,2532	0,02586
Pr	0,0677	0,06237	0,06323	0,0602	0,05378	0,05194	0,05088	0,04972	0,04997	0,03789	0,04954	0,04859	0,04823	0,005276
Nd	0,2481	0,2412	0,2504	0,2234	0,2071	0,2021	0,2043	0,1955	0,1948	0,15	0,1939	0,1922	0,1902	0,02186
Sm	0,04276	0,04248	0,04348	0,04029	0,03507	0,03533	0,0344	0,03317	0,03611	0,02905	0,03567	0,03275	0,03386	0,004495
Eu	0,01181	0,01169	0,01269	0,01143	0,01087	0,011	0,009054	0,0104	0,01052	0,008809	0,01001	0,008607	0,009225	0,001386
Gd	0,03608	0,03902	0,04195	0,03642	0,03099	0,03613	0,03047	0,02971	0,03284	0,02667	0,03283	0,02942	0,02981	0,005503
Tb	0,005289	0,004849	0,005622	0,004423	0,004069	0,00465	0,003844	0,003693	0,004035	0,003534	0,004718	0,004439	0,003918	0,0004976
Dy	0,02723	0,02573	0,02827	0,02444	0,02361	0,02365	0,02343	0,02156	0,02485	0,02029	0,02368	0,02489	0,02304	0,002931
Ho	0,004946	0,005521	0,006344	0,00509	0,00487	0,005464	0,00469	0,004756	0,004824	0,003955	0,004671	0,004747	0,004415	0,0008681
Er	0,0176	0,01468	0,01808	0,01516	0,0147	0,01488	0,01339	0,01431	0,01486	0,01069	0,01466	0,01481	0,01281	0,002914
Tm	0,002471	0,002294	0,003085	0,002062	0,002272	0,003005	0,001988	0,002156	0,002313	0,0018	0,002269	0,002033	0,002275	0,0003722
Yb	0,01442	0,01538	0,01617	0,01494	0,01371	0,01549	0,01554	0,01304	0,01377	0,01313	0,01538	0,01279	0,01222	0,002685
Lu	0,002377	0,002492	0,002866	0,002181	0,002131	0,003237	0,002275	0,002095	0,002192	0,00222	0,002356	0,001795	0,001825	0,0004653
Hf	0,004912	0,004279	0,005553	0,004064	0,003676	0,005294	0,003872	0,003536	0,00482	0,003647	0,004517	0,004361	0,004497	0,000407
W	0,003894	0,002823	0,00364	0,002059	0,002206	0,003971	0,002778	0,002314	0,002562	0,003775	0,002801	0,002763	0,002839	0,0004838
Tl	0,003235	0,003276	0,003341	0,002839	0,003353	0,003505	0,002625	0,002883	0,002812	0,002866	0,00293	0,002889	0,002373	0,002267
Pb	0,06072	0,05458	0,04399	0,03951	0,1223	0,02891	0,02513	0,02577	0,03113	0,00678	0,02247	0,08376	0,02813	0,01825
Bi	0,0003227	8,32E-05	0,0006704	0,0001117	0,0001084	0,000486	0,0001141	3,44E-05	0,0003105	9,88E-05	0,000214	9,45E-05	1,42E-05	9,39E-05
Th	0,03452	0,03184	0,07116	0,03086	0,03074	0,03036	0,03065	0,03005	0,02412	0,03261	0,03113	0,03228	0,03196	0,001724
U	0,0081	0,007011	0,008046	0,007401	0,007982	0,007132	0,007542	0,00682	0,006956	0,007337	0,00776	0,008533	0,008229	0,0005705
$C_{орг.}, \text{ мг/л}$	8,95	6,44	6,44	6,33	6,12	6,12	6,09	6,06	6,06	6,06	6,01	6,01	5,96	18,03

Таблица 11 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия 2010, Тулуза), мкг/л

проба размер пор	OR-9													
	Д28	20 мкм	20 мкм s	10 мкм	5 мкм	0,8 мкм	0,4 мкм	0,22 мкм	0,1 мкм	0,046 мкм	100 кДа	10 кДа	1 кДа	Д1
Na	742,0	1030	1009,5	987,4	999,5	994,6	986,8	994,8	1032	1042	1048	1038	1042	773,5
Mg	189,6	280,5	283,5	272,7	274,5	266,8	262,1	265,2	262,1	260,7	271	267,5	268	150,8
Al	80,8	205	206,6	195,8	220,7	197,6	185,6	146,7	127,6	127	168,5	167,5	167,4	47,73
Si	2346	2157	2611	2082	2091	1983	1897	1857	2160	2112	2123	2111	2069	2303
K	139,57	335,1	348,536	321,8	324,8	317	332,2	336,8	341,7	345	335	335,3	338,8	252,5
Ca	478,3	742,3	737,0645	753,9	743,4	719,9	714,6	707,1	680,9	692,2	731,2	725,2	741,7	352,9
Sc	0,397	0,448	0,4684469	0,4264	0,4299	0,3972	0,3824	0,3754	0,4218	0,4275	0,4248	0,4177	0,4104	0,3703
Ti	0,5805	1,756	2,2791408	1,659	1,906	1,692	1,607	0,9288	0,6214	0,675	1,22	1,179	1,204	0,2869
V	0,1747	0,4109	0,4093005	0,3902	0,441	0,3892	0,3742	0,2181	0,1472	0,1567	0,2399	0,2567	0,2697	0,1213
Cr	0,2075	0,4744	0,449098	0,4316	0,4754	0,5047	0,4135	0,3972	0,3585	0,3885	0,4598	0,4384	0,4014	0,2497
Mn	17,57	29,44	29,709073	29,05	29,81	28,9	28,47	28,85	27,68	27,45	28,68	28,67	29,05	11,82
Fe	1181	3575	3810,2161	3423	3964	3479	3297	1746	1178	1135	2489	2458	2471	585,2
Co	0,4629	0,6351	0,7079443	0,648	0,651	0,6386	0,6454	0,6118	0,5896	0,5784	0,6226	0,6192	0,6371	0,3387
Ni	0,82	1,18	1,1835742	1,163	1,239	1,176	1,193	1,094	0,9889	1,006	1,093	1,146	1,137	0,504
Cu	0,4880	1,532	1,6941484	1,483	1,706	1,673	1,881	1,302	1,103	1,182	1,513	1,513	1,565	0,2083
Zn	8,83	21,66	21,315985	25,41	21,75	22,45	24,48	22,83	20,66	23,19	24,56	26,41	29,48	3,349
Ga	0,0484	0,02653	0,0865840	0,02451	0,03588	0,02373	0,02581	0,01536	0,01067	0,01643	0,01731	0,01741	0,01674	0,005748
Ge	0,04721	0,006005	0,0852251	0,006943	0,0148	0,005357	0,00774	0,003441	0,005355	0,01076	0,006766	0,006588	0,00519	0,002477
As	0,1788	0,3825	0,5294699	0,3685	0,3611	0,3496	0,3598	0,2961	0,3266	0,3307	0,4062	0,4041	0,4436	0,1662
Rb	0,396	0,835	0,8677819	0,825	0,8505	0,8357	0,8358	0,8681	0,8349	0,8312	0,8341	0,831	0,856	0,2728
Sr	3,414	6,935	7,0535591	6,827	7,057	6,854	6,769	6,674	6,332	6,245	6,748	6,688	6,724	3,061
Y	0,0588	0,1172	0,1362178	0,1126	0,1239	0,1176	0,1126	0,09001	0,07802	0,0806	0,1053	0,1014	0,1068	0,02007
Zr	0,0319	0,05569	0,0981674	0,0533	0,06126	0,05695	0,05691	0,05029	0,04349	0,04593	0,04863	0,0504	0,04981	0,009046
Nb	0,0103	0,005872	0,036277	0,007507	0,008288	0,006434	0,007217	0,004555	0,002924	0,004836	0,005234	0,004653	0,00457	0,001683
Mo	0,0716	0,00934	0,1793157	0,0122	0,02038	0,008883	0,009581	0,006301	0,001032	0,01027	0,01008	0,004617	0,009481	0,006051
Cd	0,0844	0,0734	0,1661792	0,0707	0,0796	0,06643	0,06853	0,06701	0,06469	0,07043	0,07246	0,06729	0,07429	0,019
Sn	0,03669	0,04606	0,106579	0,04041	0,0515	0,04058	0,04072	0,03847	0,01961	0,02245	0,04225	0,03061	0,03436	0,01536
Sb	0,05883	0,05463	0,1213988	0,05941	0,05412	0,05564	0,05812	0,07811	0,08501	0,2874	0,07552	0,0742	0,07324	0,01994
Cs	0,01995	0,006247	0,0374485	0,005211	0,008274	0,005749	0,006477	0,005651	0,005728	0,007742	0,005625	0,005558	0,005742	0,001631
Ba	3,87	14,7	14,747762	14,26	14,84	14,43	14,23	13,27	12,36	12,2	13,64	13,4	13,77	3,339

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Ba	3,91	14,84	14,79306	14,59	14,81	14,54	14,15	13,48	12,36	12,22	13,69	13,55	13,7	3,373
La	0,03731	0,1414	0,1519427	0,1386	0,1531	0,1449	0,1374	0,09429	0,07271	0,07403	0,1229	0,1191	0,124	0,01435
Ce	0,09589	0,3146	0,332229	0,3046	0,3375	0,3206	0,3043	0,2233	0,1792	0,1767	0,2664	0,262	0,2672	0,04051
Pr	0,0170	0,03389	0,045440	0,03304	0,03734	0,03481	0,03406	0,02598	0,02163	0,0222	0,03117	0,02997	0,03236	0,005025
Nd	0,0654	0,1382	0,1618435	0,1325	0,1525	0,1378	0,1333	0,1054	0,09325	0,09537	0,1262	0,1173	0,1222	0,02053
Sm	0,02075	0,02365	0,0496984	0,0222	0,02644	0,02596	0,02576	0,01731	0,01706	0,01805	0,02291	0,01933	0,02197	0,003882
Eu	0,01380	0,006866	0,0231861	0,007173	0,008855	0,006751	0,007027	0,00487	0,004286	0,006004	0,006143	0,006385	0,005705	0,00167
Gd	0,03504	0,02146	0,0436091	0,02221	0,02881	0,0216	0,02286	0,01515	0,01565	0,01883	0,02096	0,02235	0,01874	0,004006
Tb	0,00629	0,003494	0,0105285	0,003096	0,004167	0,003266	0,003164	0,002389	0,001769	0,00256	0,002793	0,002241	0,00253	0,0005654
Dy	0,01791	0,01762	0,0404835	0,01773	0,02113	0,01787	0,01693	0,01463	0,01197	0,01454	0,01684	0,01648	0,0182	0,002917
Ho	0,00744	0,004101	0,0109750	0,003622	0,00501	0,003651	0,003524	0,002961	0,002639	0,00323	0,003282	0,0031	0,003252	0,0006942
Er	0,01482	0,01252	0,0258393	0,011	0,0142	0,01265	0,01108	0,009123	0,008101	0,009392	0,01103	0,00972	0,009956	0,001807
Tm	0,00614	0,001843	0,0092213	0,001467	0,002756	0,001521	0,001779	0,001545	0,001185	0,001868	0,001836	0,001494	0,001377	0,0002129
Yb	0,01698	0,01117	0,0232055	0,01028	0,01306	0,009367	0,01159	0,008816	0,009478	0,008854	0,01097	0,01135	0,01035	0,00225
Lu	0,00585	0,001501	0,007338	0,001271	0,002615	0,001373	0,001435	0,001191	0,001148	0,001905	0,001329	0,001288	0,00155	0,0002446
Hf	0,00944	0,002916	0,0099979	0,002185	0,004517	0,002374	0,002294	0,001888	0,001611	0,00275	0,002782	0,002054	0,0008786	0,0006095
W	0,06728	0,004841	0,0218983	0,004467	0,004875	0,004443	0,002956	0,002225	0,001278	0,002696	0,002326	0,00282	0,001873	0,001988
Tl	0,00934	0,007313	0,0146506	0,007448	0,008413	0,007315	0,007047	0,007638	0,006944	0,007226	0,006714	0,006476	0,007546	0,004572
Pb	0,18389	0,6745	0,6956491	0,6388	0,7423	0,6534	0,9881	0,3331	0,1891	0,1923	0,4501	0,4299	0,4224	0,07213
Bi	0,005354	0,004039	0,0144953	0,004556	0,0054	0,004536	0,004141	0,001877	0,001305	0,00119	0,002687	0,002197	0,003136	0,0009533
Th	0,004788	0,01113	0,0268552	0,0115	0,01188	0,01079	0,01151	0,01114	0,009573	0,01044	0,01048	0,01036	0,009816	0,002103
U	0,002605	0,002333	0,0025981	0,001783	0,002969	0,002605	0,003069	0,001357	0,001251	0,001586	0,002908	0,003236	0,003037	0,0001841
С _{орг.} , мг/л		22,19	20,53	20,53	19,99	19,67	19,02	15,42	14,61	14,13	13,38	8,70	8,70	18,22

Таблица 12. Результаты анализа проб методом ИСП-МС (Карелия, ручьи, 2010, Тулуза), мкг/л

проба	R-4	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16	R-17	R-19	R-20	R-21	R-22	R-23	R-24
Na	1455	1755	3188	2143	5769	1434	1161	1590	1115	929,9	1383	1565	1675	1831	1250	1863	1100	1175	1123
Mg	1058	1046	4869	2878	3631	918,6	951,9	977,6	718,3	1027	1925	1310	1307	2341	1837	2438	2007	4145	1880
Al	110,1	57,29	16,06	85,45	23,36	101,6	130,7	64,6	106,8	80,35	38,3	89,26	61,33	67,04	34,95	12,63	16,87	7,214	24,53
Si	3018	2960	3416	3792	4967	2982	2903	2874	3078	1998	3022	3248	4125	3820	3077	4219	2766	2930	2043
K	298,9	268,3	1343	906,8	1246	178	190,5	285,9	206,9	426,5	465,7	355,9	519,7	842	31,08	1514	146,5	1793	902,6
Ca	4034	5942	13060	6238	14780	5421	4331	4751	3372	4072	9939	7453	5101	14150	23000	19360	20490	28290	12920
Sc	0,6023	0,5705	0,6309	0,7136	0,7923	0,587	0,5768	0,5438	0,5618	0,3737	0,5288	0,562	0,7221	0,6595	0,5408	0,6629	0,4668	0,4751	0,3388
Ti	0,752	0,5108	0,7637	1,861	0,9288	0,5312	0,6168	0,5327	0,7128	0,6098	0,5953	0,8808	0,6115	0,7425	0,4653	0,5611	0,3761	0,3515	0,5525
V	0,1863	0,1708	0,1931	0,5158	0,5621	0,1598	0,1199	0,2157	0,1878	0,1405	0,08003	0,1613	0,1352	0,1276	0,07581	0,03252	0,04793	0,1236	0,171
Cr	0,3127	0,1623	0,1865	0,5332	0,2504	0,2475	0,2494	0,2108	0,2044	0,1843	0,1452	0,2896	0,2708	0,2219	0,1461	0,07221	0,1327	0,06747	0,2022
Mn	2,068	0,2531	49,72	14,74	16,65	0,498	1,756	4,312	0,4681	9,117	6,543	2,586	0,5165	57,39	8,425	2,564	97,88	1,941	5,583
Fe	46,06	17,88	781,4	195,7	67,46	17,86	26,76	64,73	32,92	74,6	121,8	108,3	15,35	179,2	71,38	20,4	262,6	38,89	135,3
Co	0,04949	0,02836	0,1867	0,09177	0,04672	0,0325	0,05075	0,04443	0,04153	0,04427	0,06364	0,0606	0,03463	0,1255	0,06901	0,01486	0,2642	0,02408	0,04217
Ni	0,4268	0,2873	0,3696	0,8588	0,2838	0,3252	0,2952	0,2809	0,4295	0,3169	0,3687	0,6065	0,2871	0,4477	0,6522	0,1319	0,7081	0,1445	0,3466
Cu	1,421	1,203	0,3258	1,242	0,6338	0,9352	0,8517	1,03	1,056	0,8499	0,5687	1,025	0,7769	0,8602	1,469	0,3951	0,3055	0,4098	0,7877
Zn	1,698	1,202	2,59	8,125	2,336	1,379	2,707	1,752	3,112	2,787	3,132	2,493	1,731	2,743	3,016	2,364	5,169	3,924	2,39
Ga	0,0077	0,01117	0,00557	0,01159	0,00464	0,00492	0,00442	0,00397	0,00461	0,01526	0,00387	0,00564	0,00893	0,00716	0,00136	0,00332	0,00482	0,00267	0,00556
Ge	0,00748	0,01369	0,00688	0,00661	0,00601	0,00591	0,00547	0,00717	0,00830	0,01731	0,0023	0,00530	0,00864	0,00559	0,00168	0,00411	0,00074	0,00446	0,00276
As	0,08024	0,0549	0,08289	0,09289	0,1035	0,06005	0,06627	0,06578	0,05735	0,0677	0,07027	0,07412	0,05348	0,07534	0,1109	0,0492	0,1382	0,1274	0,09828
Rb	0,9409	0,7742	1,6	1,752	1,742	0,5893	0,6882	0,7436	0,5967	0,8626	0,8195	0,9757	1,557	1,038	0,09338	0,9632	0,5727	0,8063	1,152
Sr	9,409	11,49	25,69	15,02	24,76	10,28	10,03	11,82	9,837	11,33	19,73	15,71	11,14	32,08	22,71	34,01	23,42	33,56	19,56
Y	0,1969	0,09632	0,06809	0,2873	0,08446	0,1314	0,1316	0,09944	0,1067	0,1129	0,08172	0,1077	0,1574	0,19	0,1009	0,0594	0,03948	0,03458	0,05122
Zr	0,1014	0,04673	0,08425	0,2982	0,06707	0,07144	0,06674	0,05333	0,04257	0,05686	0,05579	0,07875	0,08451	0,08547	0,1033	0,02336	0,08048	0,01964	0,03166
Nb	0,00244	0,00224	0,00314	0,00692	0,00174	0,00140	0,00143	0,00121	0,00146	0,00408	0,00099	0,00212	0,0022	0,00160	0,00132	0,00074	0,00137	0,0017	0,00166
Mo	0,05113	0,0589	0,1865	0,09496	0,2523	0,01281	0,00582	0,05936	0,04004	0,1953	0,06111	0,07668	0,03262	0,3889	0,01649	0,1119	0,0364	0,4493	0,1427
Cd	0,00279	0,01204	0,00048	0,00771	0,00111	0,00172	0,0036	0,0017	0,0067	0,01777	0,00693	0,00689	0,00612	0,00651	0,00441	0,00367	0,00476	0,00245	0,00684
Sn	0,01137	0,00939	0,00143	0,02451	0,00064	0,00014	0,00201	0,00231	0,00342	0,01641	0,01472	0,01544	0,01364	0,00411	0,0059	0,00676	0,00860	0,00562	0,01
Sb	0,01559	0,01676	0,01105	0,01421	0,00868	0,01252	0,01426	0,01412	0,01467	0,02661	0,0139	0,01498	0,01624	0,01485	0,01725	0,01014	0,04257	0,01013	0,01368
Cs	0,00286	0,00466	0,00260	0,00271	0,00209	0,00169	0,00204	0,00233	0,00229	0,00747	0,00368	0,0031	0,004	0,00306	0,00119	0,00266	0,01407	0,00259	0,00497
Ba	10,58	10,32	9,681	7,83	11,74	8,747	8,913	8,665	7,957	12,78	14,67	12,57	10,17	35,01	20,41	24,97	20,99	40,62	24,71
La	0,3762	0,1442	0,08595	0,5427	0,147	0,2283	0,2113	0,1647	0,1613	0,2187	0,1354	0,2701	0,3146	0,3465	0,115	0,06196	0,022	0,02558	0,09494
Ce	0,5089	0,1297	0,1519	0,6779	0,1765	0,2983	0,2766	0,2064	0,229	0,2961	0,1612	0,3773	0,3833	0,5581	0,113	0,02513	0,03569	0,01509	0,1243

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Pr	0,09784	0,0405	0,02188	0,1289	0,03651	0,05977	0,05723	0,04468	0,045	0,0595	0,03371	0,063	0,08027	0,09206	0,02785	0,01642	0,00595	0,00783	0,01991
Nd	0,3773	0,1548	0,08609	0,4929	0,1425	0,2286	0,2245	0,1702	0,1744	0,2331	0,1319	0,2287	0,3073	0,3571	0,1037	0,06568	0,02275	0,03031	0,07331
Sm	0,06202	0,02856	0,01646	0,08288	0,02493	0,04436	0,04135	0,02739	0,02851	0,03796	0,02143	0,0368	0,05262	0,06192	0,01847	0,01172	0,00488	0,00769	0,01255
Eu	0,01498	0,00982	0,00421	0,0176	0,00528	0,00978	0,01044	0,00731	0,00731	0,01069	0,00507	0,00771	0,01139	0,01421	0,00594	0,00537	0,00264	0,00422	0,00493
Gd	0,05426	0,02831	0,01623	0,07832	0,02139	0,03967	0,03817	0,02512	0,0285	0,04026	0,02008	0,03341	0,0421	0,05591	0,02243	0,01315	0,00583	0,00525	0,01125
Tb	0,00732	0,00433	0,00187	0,00941	0,00302	0,00475	0,00493	0,00333	0,00322	0,00498	0,00236	0,00358	0,00608	0,00655	0,00269	0,00197	0,00085	0,00086	0,00162
Dy	0,03886	0,01824	0,01081	0,05258	0,01543	0,02454	0,0261	0,01914	0,02204	0,02595	0,01545	0,02253	0,0317	0,03843	0,01772	0,01078	0,00578	0,00449	0,0085
Ho	0,00678	0,00466	0,00222	0,01034	0,00302	0,00460	0,00482	0,00366	0,00362	0,00582	0,00289	0,0043	0,00602	0,00715	0,00316	0,00210	0,00141	0,00121	0,00197
Er	0,02076	0,01381	0,00673	0,02942	0,00979	0,01366	0,01363	0,01144	0,01207	0,01338	0,00884	0,01225	0,01969	0,01794	0,0099	0,00546	0,00340	0,0026	0,00529
Tm	0,00304	0,00281	0,00108	0,0041	0,00139	0,00214	0,002	0,0015	0,00176	0,00305	0,00134	0,00139	0,00286	0,0022	0,0013	0,00069	0,00069	0,00039	0,00086
Yb	0,02111	0,0125	0,0063	0,02696	0,00698	0,0152	0,01306	0,01173	0,0093	0,01355	0,00889	0,01169	0,01785	0,01598	0,01012	0,00410	0,00410	0,0027	0,00581
Lu	0,00314	0,00307	0,00111	0,00396	0,00159	0,00211	0,00214	0,00179	0,00165	0,00303	0,0017	0,00184	0,00306	0,00241	0,00166	0,00095	0,00071	0,00037	0,00079
Hf	0,00447	0,00309	0,00246	0,00962	0,00227	0,00338	0,00346	0,00117	0,00190	0,00383	0,00234	0,00268	0,00329	0,00239	0,00289	0,00078	0,00170	0,00062	0,00139
W	0,00148	0,00237	0,00313	0,00109	0,00261	0,00103	0,00054	0,00031	0,0013	0,00477	9,8E-05	0,00035	0,00106	0,00018	0,00135	0,00069	0,00017	0,00079	0,00104
Tl	0,00402	0,00354	0,00221	0,00283	0,00222	0,00308	0,00279	0,00382	0,0038	0,00472	0,00227	0,00289	0,00344	0,00446	0,00131	0,00086	0,0017	0,00129	0,00268
Pb	0,01722	0,02598	0,02232	0,119	0,02664	0,00512	0,0134	0,01007	0,09098	0,08044	0,06428	0,2385	0,01845	0,06687	0,01348	0,01123	0,01049	0,01022	0,8617
Bi	0,00019	0,0009	0,0011	0,0006	0,00148	0,00013	5,0E-05	0,00015	0,0004	0,00164	0,00033	0,00041	0,00078	0,00046	0,0003	0,0002	2,8E-05	0,00031	0,00114
Th	0,04524	0,01652	0,01656	0,04146	0,01388	0,03262	0,02534	0,01883	0,01994	0,01396	0,0137	0,02701	0,0359	0,03164	0,01673	0,00095	0,00875	0,00195	0,00679
U	0,01617	0,01158	0,04059	0,04339	0,1019	0,01008	0,00838	0,01079	0,01009	0,04532	0,01732	0,01606	0,01154	0,01808	0,00718	0,1194	0,00234	0,5314	0,07492
С _{орг.} , мг/л	5,70	4,58	6,56	6,78	3,84	5,16	5,12	4,58	4,70	5,89	6,50	5,96	4,35	5,78	9,90	3,66	17,06	6,19	7,76

Таблица 13. Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора KAR-2/0,4 мкм (I) через двуслойную мембрану 1 кДа в режиме обратнoсмотического фильтрования с перемешиванием, эксперимент I (Тулуза), мкг/л

проба	исх. – 0,4 мкм	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na	773,7	492,5	701,7	945,8	827,9	1221	879,6	948	1104	837,7	777	1021	1302	1033	1645
Mg	446,0	151,1	172,6	246,5	219,6	323,9	240,9	258,3	315,4	292,5	231,7	331,1	392,8	425,9	849,9
Al	204,1	14,32	20,18	42,34	35,03	69,67	40,43	48,8	70,6	61,85	43,14	77,14	93,63	94,36	214,5
Si	2180	2208	2260	2261	2266	2311	2272	2262	2268	2256	2155	2285	2312	2272	2316
K	100,0	55,25	47,64	73,75	61,03	104,9	68,31	72,05	89,4	100,3	53,85	83,92	115,2	91,14	220,1
Ca	1223	313,9	379,5	554,5	472,1	732	534,8	561,2	701	637,6	517,3	773,9	910,4	1102	2053
Sc		0,4476	0,267	0,2714	0,264	0,2753	0,2627	0,2617	0,2705	0,4621	0,2687	0,281	0,2945	0,2835	0,497
Ti	0,9432	0,2655	0,1558	0,2051	0,1848	0,1785	0,7542	0,1638	0,2092	0,3261	0,1863	0,198	0,225	0,2063	0,383
V	0,2286	0,04674	0,06409	0,109	0,07708	0,1097	0,09827	0,0994	0,1052	0,1035	0,08393	0,1177	0,1388	0,137	0,2139
Cr	0,6611	0,1146	0,07246	0,1442	0,1386	0,2567	0,177	0,1352	0,2683	0,2784	0,193	0,288	0,3614	0,4173	0,8294
Mn	36,41	9,836	11,68	16,55	14,44	21,02	15,77	17,03	20,81	19,38	15,92	23,14	26,45	29,61	58,6
Fe	876,2	20,51	31,87	44,99	41,52	79,02	48,51	51,93	72,87	63,38	48,03	93,12	98,15	109,5	188,4
Co	0,4776	0,1073	0,1082	0,1682	0,155	0,2347	0,1488	0,1815	0,2378	0,2177	0,1524	0,2526	0,3108	0,356	0,6654
Ni	0,7617	0,1409	0,09011	0,1924	0,1436	0,3086	0,169	0,2053	0,3145	0,3288	0,1704	0,3415	0,4201	0,4333	1,107
Cu	1,3340	0,6572	0,2977	0,5377	0,3555	0,7477	0,3923	0,4809	0,8727	0,8125	0,5595	1,054	1,568	1,451	3,325
Zn	10,56	3,934	4,306	9,959	5,209	6,633	6,168	5,338	6,047	7,711	4,878	7,39	7,596	12,44	14,98
Ga	0,0093	0,0009444	0,000534	0,0005514	0,0001704	0,001588	0,0005352	0,000663	0,001552	0,00353	0,001615	0,001636	0,001808	0,00148	0,009432
Ge	0,0054	0,00606	0,005149	0,006193	0,004844	0,004097	0,005244	0,004414	0,006316	0,005382	0,005119	0,00462	0,005157	0,004973	0,007855
As	0,2205	0,1137	0,1046	0,132	0,1156	0,1592	0,128	0,128	0,1414	0,1415	0,1368	0,1615	0,1692	0,167	0,2568
Rb	0,1525	0,06833	0,1767	0,1838	0,1468	0,2003	0,1454	0,1455	0,164	0,1312	0,3215	0,2471	0,2564	0,1962	0,3011
Sr	8,1050	1,835	2,243	3,165	2,767	4,096	3,124	3,263	3,963	3,679	3,077	4,532	5,26	6,225	11,66
Y	0,1339	0,007434	0,01056	0,02686	0,02092	0,04945	0,02395	0,0331	0,04851	0,03914	0,02909	0,05403	0,07227	0,06267	0,1634
Zr	0,1170	0,001246	0,00617	0,01338	0,009559	0,01414	0,007893	0,008251	0,01473	0,008265	0,01246	0,02192	0,02344	0,02447	0,04867
Mo	0,0117	0,004134	0,01652	0,01095	0,004418	0,00479	0,001697	0,001795	0,002626	0,01057	0,03192	0,01595	0,01037	0,007219	0,006372
Cd	0,1245	0,01309	0,02372	0,02749	0,02548	0,03622	0,02878	0,02657	0,03391	0,02932	0,02486	0,04013	0,04627	0,05611	0,1059
Sn	0,1086	0,1896	0,04067	0,04353	0,028	0,03639	0,0236	0,02505	0,03079	0,07215	0,03762	0,04003	0,04237	0,05227	0,07598
Sb	0,0349	0,01908	0,04961	0,04938	0,03397	0,04452	0,02838	0,03017	0,03527	0,03375	0,07738	0,06122	0,0569	0,04458	0,04847
Cs	0,0007	0,000369	0,000830	0,000678	0,000109	0,000656	0,000282	0,000284	0,000389	0,001379	0,001208	0,0009527	0,000871	0,000788	0,001739
Ba	6,1120	2,055	2,547	3,561	3,118	4,536	3,524	3,548	4,413	4,045	3,412	5,05	5,676	7,353	12,35
La	0,2648	0,01115	0,01093	0,02955	0,02168	0,05563	0,02484	0,03594	0,05632	0,04343	0,03335	0,06503	0,08743	0,07167	0,2067
Ce	0,7031	0,02756	0,03477	0,09314	0,06742	0,1761	0,08078	0,1133	0,1757	0,1466	0,1062	0,2013	0,2647	0,2278	0,5934

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Pr	0,0720	0,002912	0,003925	0,01069	0,007912	0,02032	0,00956	0,01342	0,0211	0,01727	0,01213	0,02225	0,03022	0,02664	0,06697
Nd	0,3050	0,02693	0,02137	0,04885	0,03394	0,08466	0,04588	0,05686	0,09068	0,0736	0,05577	0,09486	0,1291	0,1141	0,2683
Sm	0,0425	0,00581	0,002206	0,008096	0,006668	0,01611	0,00682	0,008989	0,01489	0,01182	0,008909	0,0169	0,01954	0,02058	0,0486
Eu	0,0107	0,0003731	0,000881	0,001784	0,001446	0,003394	0,001584	0,001998	0,003325	0,002208	0,002227	0,003902	0,004647	0,004823	0,01066
Gd	0,0452	0,00188	0,004811	0,01343	0,009869	0,02366	0,01122	0,01577	0,02174	0,009819	0,01461	0,02749	0,0339	0,0305	0,04153
Tb	0,0051	0,0004313	0,0002735	0,0008593	0,0005348	0,00128	0,0005747	0,0008818	0,001364	0,001118	0,0008527	0,001666	0,002008	0,001665	0,004614
Dy	0,0243	0,001113	0,002116	0,004642	0,003654	0,007864	0,003868	0,00572	0,007565	0,006258	0,00387	0,009008	0,01053	0,009761	0,02491
Ho	0,0053	0,0002885	0,0002681	0,0006637	0,000687	0,001333	0,0007409	0,001017	0,001415	0,001131	0,001003	0,001841	0,002	0,001962	0,005163
Er	0,0139	0,0003839	0,0009463	0,002838	0,00246	0,004923	0,002257	0,003348	0,004994	0,004506	0,003184	0,00596	0,007146	0,006519	0,01599
Tm	0,0021	0,000149	4,96E-05	0,0003088	0,0001668	0,0006257	0,0003995	0,0003163	0,0006822	0,0005803	0,0005059	0,0007162	0,0009673	0,0008886	0,002126
Yb	0,0127	0,0003063	0,0007726	0,002893	0,002272	0,005457	0,003371	0,00365	0,005569	0,005191	0,002737	0,006188	0,007155	0,006842	0,01531
Lu	0,0021	0,0002515	0,0001948	0,0004258	0,0001228	0,0007532	0,0003856	0,0004377	0,000626	0,0005219	0,0005552	0,00114	0,001328	0,00112	0,002422
Hf	0,0046	0,001163	0,001856	0,002305	0,001675	0,002292	0,0009095	0,00121	0,001554	0,001331	0,003658	0,004573	0,004869	0,003791	0,002559
W	0,0009	0,0006187	0,002828	0,001662	0,001333	0,00376	0,0005753	0,0003188	0,0001804	0,001183	0,00555	0,004041	0,001811	0,001063	0,00288
Pb	0,1373	18,29	2,466	3,629	1,743	2,805	1,257	1,352	1,806	1,313	0,8533	1,594	1,531	2,327	4,579
Bi	0,0008	0,0008291	0,001283	0,0009937	0,0003894	0,0002072	8,69E-05	0,0001998	0,0004894	0,0005703	0,001212	0,0007979	0,0004639	0,0004309	0,0007593
Th	0,0277	0,0005923	0,001831	0,001971	0,001598	0,002506	0,001343	0,001867	0,002635	0,001405	0,002101	0,003123	0,004498	0,00233	0,005396
U	0,0044	0,0002898	0,0004099	0,0006261	0,0003394	0,0006917	0,0004417	0,0003762	0,0007682	0,0006528	0,0003231	0,0007918	0,0009287	0,0008993	0,002139
C _{орг.} , мг/л		2,26	2,97	5,41	4,46	8,19	6,89	5,64	7,66	6,59	5,08	8,37	10,76	10,49	24,00

Таблица 13 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора KAR-2/0,4 мкм (I) через двуслойную мембрану 1 кДа в режиме обратноосмотического фильтрования с перемешиванием, эксперимент I (Тулуза), мкг/л

проба	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Na	777	1556	914,9	722,1	816	925,8	816,8	934,4	871,9	886,4	1181	1020	939,4	2654
Mg	323,3	883,8	338,2	254,2	252	393,2	255,1	345,9	275,6	263	431,5	348,3	278,8	1603
Al	71,8	211	85,12	44,11	56,56	104,5	55,76	86,55	62,18	54,67	112	81,07	61,38	485,8
Si	2289	2332	2326	2353	2239	2192	2289	2388	2287	2329	2434	2315	2267	2372
K	56,53	144	73,05	53,45	62,23	107,2	63,27	77,61	70,9	72,5	101,8	90,65	78,29	367
Ca	751,8	2205	802,4	626,8	587,1	920,5	603,7	880,3	669,5	611,9	1073	866,5	641,2	4345
Sc	0,2766	0,3213	0,294	0,2717	0,2806	0,4541	0,2894	0,307	0,2885	0,2867	0,2986	0,2792	0,2907	0,5577
Ti	0,2085	0,4884	0,2162	0,1678	0,1972	0,3124	0,1956	0,2362	0,2117	0,1596	0,2576	0,1982	0,1879	0,6213
V	0,09875	0,1845	0,1172	0,09876	0,1113	0,1263	0,1009	0,1201	0,1085	0,1118	0,1227	0,1101	0,09147	0,3076
Cr	0,2161	0,8049	0,2761	0,1181	0,2162	0,3575	0,1839	0,3246	0,2136	0,1747	0,3357	0,2804	0,1859	1,754
Mn	22,25	63,55	23,31	17,29	17,02	26,99	17,18	24,46	18,9	17,65	29,56	23,46	18,53	116,9
Fe	84,33	197,7	84,38	41,83	53,51	99,24	60,45	104,7	60,49	48,14	119,9	77,91	50,94	431,1
Co	0,2515	0,7167	0,2825	0,184	0,1638	0,3002	0,184	0,2828	0,2079	0,206	0,339	0,2481	0,2084	1,428
Ni	0,3146	1,075	0,3451	0,1902	0,246	0,4972	0,2224	0,3851	0,2682	0,2359	0,486	0,3502	0,2414	2,319
Cu	1,033	2,934	1,258	0,6633	0,9075	1,619	0,9417	1,624	1,295	1,134	2,368	1,896	1,435	10,71
Zn	8,292	17,61	7,384	5,627	7,584	7,918	6,909	10,96	7,621	6,275	13,19	9,777	6,751	36,52
Ga	0,000860	0,002638	0,000752	0,000465	0,0014	0,00625	0,000587	0,001397	0,000733	0,000475	0,001787	0,000495	0,000859	0,0199
Ge	0,004385	0,0058	0,003805	0,007008	0,00525	0,005526	0,005385	0,004899	0,004961	0,003626	0,006368	0,004808	0,00431	0,00848
As	0,1393	0,2239	0,1569	0,1238	0,1481	0,1691	0,1305	0,159	0,1505	0,1387	0,1827	0,1721	0,147	0,413
Rb	0,1424	0,2616	0,1546	0,1234	0,3306	0,1466	0,2075	0,1875	0,1664	0,1579	0,1991	0,1734	0,1537	0,4861
Sr	4,397	12,02	4,647	3,663	3,471	5,444	3,587	5,103	3,903	3,594	6,03	4,88	3,663	24,54
Y	0,04266	0,1405	0,05243	0,02345	0,03605	0,06681	0,0338	0,05285	0,03725	0,03349	0,07137	0,05172	0,03904	0,3481
Zr	0,02037	0,0987	0,02041	0,00824	0,01442	0,02043	0,01494	0,02566	0,01738	0,01503	0,03638	0,01735	0,01488	0,1385
Mo	0,002175	0,004923	0,005173	0,002426	0,03186	0,006278	0,02154	0,01073	0,006187	0,00264	0,004766	0,001912	0,002539	0,008492
Cd	0,03945	0,1134	0,04362	0,03218	0,02949	0,05418	0,0336	0,04418	0,03219	0,03045	0,05449	0,03965	0,03334	0,2251
Sn	0,03756	0,06949	0,04076	0,02695	0,0474	0,0539	0,03521	0,04549	0,03497	0,02803	0,0582	0,03504	0,0282	0,2285
Sb	0,04314	0,06169	0,07739	0,04548	0,09831	0,04019	0,07297	0,06368	0,06758	0,05837	0,06659	0,06503	0,04658	0,09531
Cs	0,000330	0,00082	0,000265	3,98E-05	0,001065	0,000802	0,0006705	0,0007435	5,24E-05	0,000147	0,000520	0,000330	0,000313	0,002724
Ba	5,143	12,03	5,221	4,297	4,004	6,028	4,141	6,187	4,568	4,217	7,061	5,722	4,257	27,44
La	0,05272	0,1658	0,06318	0,02469	0,04348	0,08149	0,03868	0,06284	0,04251	0,03469	0,08901	0,05678	0,04279	0,4529
Ce	0,1595	0,4666	0,1884	0,07845	0,1301	0,2464	0,1196	0,189	0,1284	0,1131	0,2646	0,1778	0,1323	1,28

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

Pr	0,01846	0,05171	0,02168	0,009677	0,01517	0,02718	0,01398	0,02082	0,01573	0,01319	0,03007	0,02017	0,01594	0,1448
Nd	0,08187	0,2285	0,08677	0,04397	0,06561	0,1072	0,05782	0,08783	0,06605	0,05711	0,1204	0,08549	0,07126	0,5993
Sm	0,01321	0,036	0,0152	0,00685	0,01179	0,01968	0,01077	0,01502	0,01041	0,01044	0,02091	0,01581	0,01074	0,09808
Eu	0,003112	0,008398	0,003646	0,001786	0,002567	0,005508	0,002713	0,003534	0,002251	0,001911	0,004825	0,003865	0,002583	0,02287
Gd	0,02103	0,06242	0,02852	0,01067	0,01986	0,0169	0,01884	0,02758	0,01968	0,01499	0,03471	0,02348	0,01692	0,08944
Tb	0,001243	0,003396	0,001333	0,0005445	0,001101	0,001696	0,0009533	0,001593	0,0009629	0,0008944	0,00223	0,001268	0,001004	0,009672
Dy	0,006449	0,02268	0,008366	0,003719	0,005627	0,01204	0,005274	0,007273	0,005963	0,004342	0,01012	0,007576	0,006891	0,05468
Ho	0,001298	0,004276	0,001636	0,000567	0,001128	0,0022	0,0008594	0,001755	0,001148	0,0009386	0,002088	0,001453	0,001245	0,01104
Er	0,004556	0,01333	0,005243	0,002621	0,004004	0,0066	0,003851	0,005185	0,004136	0,003824	0,006754	0,005074	0,004315	0,03531
Tm	0,000589	0,002343	0,000855	0,000438	0,000707	0,0008612	0,0006947	0,00101	0,000660	0,0005473	0,001064	0,000702	0,000508	0,005948
Yb	0,005539	0,01449	0,005728	0,002777	0,003771	0,007928	0,003772	0,006196	0,004163	0,004319	0,007669	0,005376	0,004214	0,03414
Lu	0,0007962	0,002548	0,0009969	0,0005163	0,0007299	0,001056	0,0007042	0,000807	0,0006407	0,0006455	0,0009811	0,0008899	0,0006458	0,005955
Hf	0,003377	0,007672	0,002515	0,001326	0,004246	0,001626	0,003865	0,004212	0,002743	0,002392	0,003518	0,002647	0,00232	0,006351
W	0,002036	0,001493	0,0006572	0,0003758	0,005914	0,0003332	0,004653	0,004812	0,002453	0,001467	0,00343	0,001379	0,0009182	0,004257
Pb	3,487	9,518	4,079	2,008	2,447	4,129	2,163	3,701	2,15	1,625	3,963	2,412	1,555	13,98
Bi	0,000419	0,000381	0,000197	3,74E-05	0,000929	0,000270	0,0008352	0,000501	0,0003925	6,35E-05	0,000229	0,000268	5,27E-05	0,000547
Th	0,002045	0,01488	0,004864	0,001539	0,001993	0,003877	0,002629	0,003396	0,002906	0,002397	0,002958	0,00169	0,002651	0,02834
U	0,000794	0,002767	0,000623	0,0003551	0,000558	0,001411	0,000289	0,000848	0,000615	0,000434	0,001224	0,000834	0,000426	0,005828
C _{орг.} , мг/л	6,83	22,73	8,13	4,54	6,00	9,86	5,58	8,57	6,52	6,02	11,13	8,13	6,81	50,67

Таблица 14. Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора Ign/0,4 мкм (II) через двуслойную обращенную мембрану 10 кДа, без перемешивания, эксперимент II (Тулуза), мкг/л

проба	исх. – 0,4 мкм	бланк	1	2	3	4	5	5а	6	7	8	9	10	10а	11	12
Li	1,116	-0,141	1,37	1,327	1,323	1,296	1,311	1,232	1,228	1,206	1,24	1,177	1,118	1,168	1,136	1,089
Na	898,7	-4,546	1188	1209	1205	1192	1193	1164	1185	1182	1141	1165	1141	1202	1166	1156
Mg	277,6	0,8877	253,4	255,2	256,6	254,9	255	251,9	252,6	252,4	245,9	249,1	229,3	269,4	249,1	247,5
Al	38,185	0,1518	33,36	33,46	33,66	33,26	33,4	33,03	33,17	33,23	32,2	32,51	23,29	47,47	32,34	32,35
K	622,15	-6,746	662,3	676,7	687,2	672,9	672,7	666,6	674,2	669,9	652,2	663,7	629,7	690,9	652,7	647
Ca	765,55	1,122	758,8	770,7	761,4	768,8	783	762,2	760,7	762,6	766	757,1	678,4	818,4	763,6	750,1
Ti	0,24725	-0,009589	0,2461	0,2376	0,233	0,2195	0,2352	0,232	0,2424	0,2459	0,348	0,2601	0,1467	0,2684	0,2205	0,2237
V	0,17285	-0,005103	0,1574	0,1539	0,1621	0,1524	0,1462	0,1564	0,1567	0,1557	0,1559	0,1513	0,1391	0,147	0,1503	0,1623
Cr	0,1416	-0,02169	0,1231	0,127	0,1103	0,1213	0,1214	0,138	0,1783	0,1354	0,1373	0,1304	0,07949	0,1597	0,1514	0,108
Mn	21,275	-0,03447	17,72	18,13	18,33	18,21	18,12	18,2	18,11	17,84	17,91	18,09	16,19	19,56	17,58	17,95
Fe	135,3	-0,04395	105,7	106,3	108,1	106,2	105,5	107,1	109	104,7	103,9	105,1	54,49	125,3	104,6	104
Co	0,05461	-0,01394	0,03763	0,03858	0,04853	0,04362	0,03815	0,03998	0,04285	0,04686	0,03478	0,03958	0,03648	0,04835	0,03387	0,03741
Ni	0,2887	-0,004942	0,3137	0,2896	0,299	0,2844	0,2835	0,2861	0,2775	0,2735	0,2914	0,282	0,2325	0,3187	0,2826	0,3585
Cu	1,13	-0,009643	1,032	0,9876	0,9956	1,016	0,9892	1,018	1,108	1,013	1,077	1,121	0,8906	1,38	1,023	1,112
Zn	8,746	0,1807	7,896	7,131	8,047	9,09	7,286	7,362	7,956	7,563	8,979	10,49	9,493	11,13	7,692	7,925
Ga	0,005937	0,000921	0,005031	0,003751	0,005244	0,004628	0,004725	0,004775	0,004364	0,004212	0,04112	0,01202	0,004091	0,004896	0,004262	0,004553
Ge	0,002655	0,001445	0,000479	0,002313	0,003216	0,001255	0,0004084	0,001796	0,001665	0,0007535	0,03725	0,006813	0,001683	0,002291	0,001952	0,001821
As	0,3081	-0,002382	0,2489	0,2572	0,2615	0,2496	0,2479	0,2642	0,2522	0,2485	0,2601	0,2454	0,2202	0,2672	0,2537	0,2529
Rb	1,8805	-0,002161	1,843	1,863	1,857	1,883	1,858	1,859	1,866	1,853	2,106	1,929	1,81	1,957	1,86	1,845
Sr	3,368	-0,004392	3,248	3,287	3,373	3,268	3,298	3,325	3,286	3,268	3,317	3,278	2,92	3,505	3,318	3,262
Y	0,00806	-0,006092	0,01017	0,009649	0,009523	0,009503	0,008556	0,008584	0,008731	0,008155	0,01903	0,01113	0,00606	0,01017	0,00882	0,008657
Zr	0,024135	0,0007768	0,02376	0,02302	0,02509	0,02483	0,0258	0,02608	0,02491	0,02736	0,0369	0,02835	0,01763	0,03454	0,02728	0,02733
Mo	0,00473275	0,01147	0,007708	0,0007	0,006058	0,001547	0,002669	0,0006045	0,003296	0,002644	0,06964	0,02574	0,01047	0,01103	0,003965	0,006096
Cd	0,03789	0,005493	0,04388	0,04185	0,03821	0,03915	0,04218	0,03712	0,0423	0,04105	0,07685	0,0532	0,03123	0,03866	0,04539	0,0428
Sn	0,0091245	-0,0151	0,0137	0,01019	0,01107	0,01063	0,008261	0,007519	0,009498	0,007181	0,03325	0,01337	0,01457	0,01308	0,007475	0,005261
Sb	0,066405	0,003413	0,07322	0,0747	0,07375	0,07331	0,07367	0,06915	0,06927	0,07304	0,1224	0,08597	0,08246	0,0801	0,07769	0,07753
Cs	0,02604	-0,001364	0,02497	0,02623	0,02668	0,02649	0,02592	0,0255	0,02643	0,02553	0,04384	0,0305	0,02466	0,02794	0,02617	0,02602
Ba	4,2925	0,001713	6,692	6,914	7,029	6,915	6,909	6,907	6,949	6,936	6,972	7,017	6,101	7,576	7,075	6,966
La	0,0049525	3,70E-05	0,00412	0,004497	0,004173	0,003995	0,003228	0,003663	0,003349	0,002944	0,008704	0,004664	0,002858	0,005024	0,003495	0,003434
Ce	0,0171	-0,004398	0,01704	0,01697	0,01662	0,01534	0,01598	0,01563	0,01705	0,01535	0,02036	0,01694	0,01047	0,02062	0,01565	0,01605

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Pr	0,001925	-0,00015	0,002158	0,002181	0,002112	0,001806	0,001808	0,001963	0,002251	0,00209	0,007123	0,00297	0,001567	0,002567	0,002207	0,002158
Nd	0,008968	0,0002283	0,008079	0,009775	0,009144	0,00829	0,009402	0,007026	0,008083	0,007546	0,0277	0,01175	0,004727	0,00841	0,006951	0,007631
Sm	0,0015775	-0,000321	0,001915	0,001459	0,001034	0,002608	0,001504	0,001545	0,001144	0,001349	0,009994	0,002608	0,000941	0,000879	0,001968	0,002277
Eu	0,00084505	-1,56E-05	0,001254	0,001382	0,001526	0,001279	0,000956	0,001558	0,001102	0,001438	0,01119	0,002979	0,001406	0,001431	0,001378	0,001302
Gd	0,0019375	-0,000309	0,003297	0,002529	0,002197	0,002235	0,001726	0,002272	0,001709	0,002142	0,02402	0,005772	0,002429	0,003563	0,002772	0,002114
Tb	0,0002302	-4,06E-05	0,0004443	0,000327	0,000345	0,000321	0,000418	0,000161	0,000318	0,000482	0,005457	0,001224	0,000443	0,000501	0,000400	0,000328
Dy	0,0012855	0,0004408	0,001579	0,001432	0,001069	0,001683	0,000779	0,001385	0,001476	0,001079	0,01128	0,003449	0,001328	0,000835	0,001689	0,001595
Ho	0,00032865	0,0001322	0,000604	0,000563	0,000399	0,000486	0,000253	0,000449	0,000493	0,000341	0,005184	0,001185	0,000472	0,000503	0,000507	0,000471
Er	0,00095705	0,0005339	0,001327	0,000750	0,000656	0,000921	0,000644	0,000938	0,001252	0,000790	0,01225	0,002152	0,000721	0,001082	0,001238	0,000753
Tm	-0,000008295	0,0001406	0,000371	0,000163	0,000231	6,81E-05	8,93E-05	4,21E-05	0,000195	0,000204	0,005047	0,001089	0,000103	0,000211	0,000145	0,000132
Yb	0,0009208	0,0001274	0,002088	0,001554	0,000449	0,001121	0,000620	0,001107	0,000843	0,001021	0,01062	0,003103	0,000578	0,000318	0,000855	0,000799
Lu	0,00014435	7,14E-05	0,0003141	0,000244	0,000316	0,000261	0,000137	0,000175	0,000155	0,000268	0,005463	0,001103	0,000183	0,000285	0,000449	0,000053
Hf	0,0008472	-1,19E-05	0,000842	0,000641	0,001073	0,001097	0,000949	0,000936	0,000874	0,000832	0,006323	0,00231	0,001741	0,001463	0,001049	0,001246
W	-0,0152795	-2,77E-05	0,003153	0,002918	0,002596	0,002611	0,002918	0,002961	0,002197	0,002363	0,01241	0,006236	0,003698	0,004476	0,003905	0,003738
Pb	0,3519	0,01	0,3126	0,3189	0,3439	0,3268	0,3154	0,3136	0,2978	0,2985	0,3166	0,3207	0,2019	0,3912	0,2947	0,3033
Bi	0,001405	0,0008511	0,002257	0,001175	0,001498	0,00153	0,001425	0,001419	0,001732	0,001546	0,003149	0,001519	0,000747	0,002168	0,001848	0,001755
Th	0,003255	-0,001519	0,00383	0,004094	0,003789	0,003733	0,003953	0,003745	0,003657	0,00358	0,005113	0,004198	0,002541	0,005251	0,0036	0,003377
U	0,001245	-0,000427	0,00102	0,000774	0,000840	0,000945	0,000655	0,000675	0,000785	0,000991	0,002763	0,001107	0,000616	0,00124	0,000615	0,000615
C _{орг.} , мг/л	13,06	0,71	12,51	13,37	13,72	12,9	13,41	13,13	12,97	13,13	12,86	13,15	10,71	14,62	12,79	13,06

Таблица 14 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора Iгн/0,4 мкм (II) через двуслойную обращенную мембрану 10 кДа, без перемешивания, эксперимент II (Тулуза), мкг/л

проба	13	14	15	16	17	18	19	20	20а	21	22	23	24	25	26
Li	1,077	1,11	1,078	1,106	1,289	1,22	1,15	1,106	1,298	1,137	1,191	1,183	1,16	1,183	1,335
Na	1156	1137	1142	1142	1108	1138	1119	1073	1237	1112	1127	1151	1125	1138	1298
Mg	247	247,1	245,4	246	247,7	251,4	249,3	212,9	301,2	244,6	253,8	256,6	250,9	253,4	268,3
Al	32,23	34,89	32,19	34,5	31,38	34,17	34,46	17,28	57,84	29,63	34,95	37,34	31,84	32,11	33,94
K	641,5	645,2	649,6	643,8	632,9	652,9	642,1	606,1	714,6	645,5	672	664	652,4	656,8	710,2
Ca	742,1	758,4	753,6	746,7	753,8	751,5	750	621,8	905,4	728,5	771	774,4	753,6	768,6	791
Ti	0,2115	0,2472	0,2052	0,2137	0,3865	0,2573	0,2218	0,09674	0,3546	0,1923	0,2483	0,2324	0,2244	0,2497	0,3941
V	0,1411	0,1589	0,1543	0,1638	0,1532	0,1564	0,1549	0,1505	0,1632	0,153	0,1544	0,1581	0,1536	0,15	0,1542
Cr	0,13	0,1456	0,1507	0,1438	0,1508	0,1383	0,1375	0,1084	0,2057	0,1323	0,1331	0,1192	0,1235	0,1713	0,1502
Mn	17,61	17,75	17,72	17,78	17,66	17,71	17,97	14,77	21,25	14,47	14,62	14,4	13,42	13,43	13,75
Fe	105,5	105,6	105,2	108	103,6	104,1	107,5	36,65	159,6	93,15	109,4	111,9	104	107,2	104,6
Co	0,03641	0,03544	0,0367	0,03649	0,04067	0,03698	0,03457	0,0278	0,04818	0,02422	0,02623	0,02293	0,02086	0,01557	0,02158
Ni	0,2712	0,2794	0,2635	0,2735	0,2647	0,2475	0,2589	0,1606	0,358	0,2475	0,2509	0,2861	0,2617	0,266	0,2699
Cu	1,057	1,241	1,001	1,016	1,009	0,9934	1,001	0,5809	1,527	0,9217	1,138	1,206	0,9769	1,001	1,011
Zn	7,665	9,61	7,304	7,132	7,263	6,618	6,651	5,76	8,671	6,346	10,59	12,89	7,382	6,955	7,684
Ga	0,004445	0,004479	0,003965	0,004993	0,04767	0,01083	0,005266	0,003781	0,005452	0,003798	0,004118	0,003139	0,003813	0,004023	0,04868
Ge	0,001634	0,001635	0,001269	0,001043	0,04259	0,009057	0,005139	0,006511	0,002902	0,003824	0,004284	0,002337	0,003345	0,002325	0,04283
As	0,2599	0,2606	0,2525	0,2519	0,2622	0,2567	0,2748	0,2253	0,2939	0,243	0,25	0,2621	0,2475	0,2528	0,2573
Rb	1,816	1,839	1,84	1,817	2,053	1,883	1,842	1,708	2,028	1,77	1,836	1,841	1,81	1,851	2,144
Sr	3,275	3,293	3,241	3,25	3,281	3,282	3,237	2,68	4,002	3,132	3,353	3,315	3,216	3,304	3,257
Y	0,008287	0,007257	0,007843	0,007593	0,01833	0,009007	0,00818	0,003686	0,01224	0,007574	0,008209	0,007973	0,007577	0,007254	0,01946
Zr	0,02694	0,02731	0,0289	0,02803	0,03904	0,02894	0,02849	0,01212	0,04558	0,02547	0,02979	0,02973	0,02747	0,02943	0,03761
Mo	0,00824	0,006907	0,003058	0,0004504	0,07626	0,03191	0,009855	0,00953	0,009673	0,002441	0,003392	0,0004838	3,32E-07	0,001436	0,08095
Cd	0,03791	0,0446	0,04249	0,04326	0,07856	0,04726	0,04316	0,03475	0,05228	0,03485	0,0416	0,04132	0,03744	0,04255	0,07862
Sn	0,006207	0,005983	0,00491	0,005631	0,03613	0,01582	0,01135	0,01053	0,01258	0,009166	0,01123	0,009104	0,008891	0,009347	0,03536
Sb	0,07371	0,07358	0,06896	0,072	0,1204	0,09177	0,07928	0,0774	0,08184	0,07013	0,07047	0,07136	0,07282	0,07302	0,1202
Cs	0,02655	0,02504	0,02577	0,02659	0,04332	0,02847	0,02628	0,02329	0,02972	0,0247	0,02604	0,02643	0,02445	0,02545	0,04348
Ba	7,001	7,035	7,02	7,024	6,895	6,909	6,905	5,567	8,431	6,667	7,058	7,096	6,848	6,995	6,99
La	0,003515	0,003472	0,003373	0,003637	0,00838	0,004163	0,004341	0,001306	0,005436	0,003059	0,003052	0,003559	0,003228	0,003522	0,009463
Ce	0,01549	0,01485	0,01508	0,01527	0,02035	0,01561	0,0146	0,00616	0,02448	0,01398	0,01588	0,01462	0,0152	0,01492	0,01998
Pr	0,002119	0,002159	0,001635	0,001725	0,00705	0,003051	0,002163	0,0009591	0,003134	0,001945	0,001792	0,001993	0,001836	0,002036	0,007471

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Межеры)*

Nd	0,009076	0,006843	0,008596	0,006578	0,03182	0,01248	0,01022	0,004426	0,01452	0,007531	0,007207	0,00859	0,008308	0,007765	0,03347
Sm	0,001733	0,001488	0,001354	0,001413	0,01327	0,002984	0,003132	0,001553	0,002193	0,001489	0,002048	0,002373	0,002358	0,002399	0,01317
Eu	0,000962	0,001103	0,00108	0,001104	0,01231	0,003178	0,001678	0,000675	0,001172	0,00141	0,001515	0,001286	0,001132	0,001033	0,01297
Gd	0,002219	0,001694	0,001758	0,001944	0,02166	0,005576	0,002687	0,001069	0,002889	0,001632	0,000496	0,001174	0,001405	0,00183	0,02442
Tb	0,000336	0,000341	0,000445	0,000436	0,005467	0,001352	0,000705	0,000104	0,000472	0,000339	0,000138	0,000391	0,000276	0,000293	0,00575
Dy	0,001125	0,001644	0,001526	0,000836	0,01226	0,003517	0,002159	0,001295	0,002805	0,002053	0,001849	0,001918	0,00131	0,00122	0,01327
Ho	0,000391	0,000455	0,000318	0,000495	0,005646	0,001236	0,000337	0,000153	0,000240	0,000240	0,000285	0,000159	0,000223	0,000261	0,00584
Er	0,001071	0,000907	0,001379	0,000312	0,01009	0,002224	0,001176	0,000593	0,001203	0,000306	0,000523	0,000375	0,000282	0,000563	0,01147
Tm	0,000150	8,62E-05	0,000115	0,000154	0,005782	0,001288	0,000249	0,000219	0,000227	0,000173	0,000120	0,000252	0,000137	0,000219	0,00570
Yb	0,001406	0,000984	0,000716	0,001248	0,009312	0,00333	0,000934	0,000625	0,000477	0,000542	0,000819	0,000508	0,000416	0,000570	0,01266
Lu	0,000260	0,000115	0,000216	0,000115	0,005687	0,00125	0,000342	0,000351	0,000351	8,54E-05	0,000339	0,000317	0,000325	0,000221	0,00602
Hf	0,000958	0,000867	0,001463	0,000864	0,006591	0,001974	0,001869	0,001167	0,002122	0,001349	0,001334	0,001329	0,001147	0,001171	0,00578
W	0,003334	0,003716	0,002647	0,003026	0,01587	0,006579	0,005387	0,002947	0,005306	0,003052	0,00332	0,003046	0,003325	0,003053	0,01588
Pb	0,2985	0,3025	0,3007	0,292	0,3062	0,2981	0,2908	0,1229	0,4507	0,2386	0,2751	0,2812	0,2503	0,2572	0,2608
Bi	0,001713	0,001207	0,001267	0,001026	0,003787	0,001823	0,00172	0,000522	0,002702	0,001402	0,001517	0,001632	0,001516	0,001241	0,00302
Th	0,003698	0,003531	0,00311	0,003184	0,004885	0,003971	0,004557	0,001283	0,006242	0,003488	0,003187	0,003156	0,003358	0,002683	0,00444
U	0,000428	0,000662	0,000485	0,000722	0,003034	0,001044	0,000944	0,000123	0,001818	0,000761	0,000780	0,000696	0,000518	0,000560	0,00300
C _{орг.} , мг/л	12,78	13,51	13,52	13,35	12,52	13,12	12,55	8,77	17,28	13,24	13,03	13,58	13,03	13,02	12,28

Таблица 15. Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора ОР-6/0,2 мкм (III) через двуслойную мембрану 10 кДа в 5 режимах, серия экспериментов III (Тулуза), мкг/л

проба	III-1/исх.	III-1.2	III-1.8	III-1.13	III-1.17	III-2/исх.	III-2.2	III-2.8	III-2.13	III-2.18	III-3/исх.	III-3.2	III-3.8	III-3.13	III-3.18
B	3,336	4,064	3,858	3,799	9,121	3,659	3,516	3,555	3,492	3,448	3,904	3,859	3,805	3,789	3,768
Na	897,7	893,7	895,4	884,2	931,0	885,3	869,8	882,5	886,5	879,9	896,6	906,4	897,3	888,9	874
Mg	536,4	624,2	625,2	617,8	760,0	638	608,1	622,9	613,6	607,0	625,1	627,7	627,8	631,1	623,7
Al	54,88	52,21	51,49	48,85	51,13	64,72	62,83	61,96	62,07	63,21	64,48	64,69	64,34	65,19	64,41
Si	1046	980,3	1004	1003	1009	1077	1081	1099	1103	1091	1042	1047	1050	1034	1020
K	118,3	144	121,9	120,6	126,8	121,5	130,1	128,7	128,9	126,0	116,8	124,7	122,4	120	124
Ca	2709	3199	3182	3170	3769	3303	3183	3224	3191	3185	3159	3193	3197	3225	3230
Sc	0,187	0,2413	0,236	0,2318	0,3156	0,2446	0,2325	0,2382	0,2265	0,2176	0,2265	0,2295	0,2273	0,2327	0,2338
Ti	0,2092	0,1759	0,2066	0,1906	0,2433	0,2459	0,2398	0,227	0,2452	0,2273	0,2406	0,2293	0,2239	0,2372	0,2401
V	0,09128	0,1106	0,1008	0,1029	0,1725	0,1068	0,1015	0,1169	0,1009	0,1005	0,1017	0,1021	0,1024	0,09793	0,0948
Cr	0,1347	0,2327	0,1922	0,1733	0,2884	0,1525	0,1562	0,1816	0,1909	0,175	0,1905	0,1647	0,1681	0,185	0,1397
Mn	4,901	5,85	5,802	5,645	7,221	5,985	5,83	5,956	5,852	6,019	5,748	5,828	5,862	5,921	5,858
Fe	38,49	36,28	30,11	28,85	43,43	46,81	44,33	45,55	44,66	45,96	44,24	44,37	44,05	45,63	43,67
Co	0,04541	0,0963	0,05964	0,05675	0,0919	0,0615	0,05917	0,06569	0,05954	0,06258	0,05858	0,05972	0,06426	0,05854	0,05701
Ni	0,4644	1,138	0,5842	0,4984	1,0429	0,5326	0,7699	0,5645	0,5271	0,5107	0,5481	0,5689	0,6284	0,5327	0,5602
Cu	0,8244	2,599	1,434	1,124	2,282	0,9483	1,244	1,136	1,047	0,990	0,9303	1,125	1,115	1,059	1,007
Zn	43,77	53,72	50,08	47,61	65,63	51,18	49,74	50,67	50,03	50,08	49,27	50,52	51,91	50,83	50,01
Ga	0,002489	0,003125	0,005049	0,002153	0,007196	0,002686	0,003214	0,003269	0,003818	0,003064	0,01061	0,002504	0,004196	0,004436	0,004168
Ge	0,001811	0,002431	0,006036	0,00299	0,008293	0,003265	0,003738	0,004375	0,003371	0,00232	0,0108	0,00218	0,004345	0,00527	0,005001
As	2,48	3,012	3,02	2,964	3,68235	3,007	2,956	2,992	2,922	2,856	2,921	2,891	2,975	2,955	2,929
Rb	0,3397	0,3982	0,3889	0,3959	0,4861	0,4053	0,3952	0,4043	0,4006	0,3937	0,3943	0,397	0,3925	0,3978	0,3974
Sr	6,315	7,477	7,395	7,444	8,760	7,635	7,43	7,485	7,447	7,412	7,43	7,537	7,515	7,57	7,487
Y	0,03779	0,03948	0,04059	0,03846	0,046442	0,04458	0,04213	0,04463	0,04323	0,04169	0,04563	0,04397	0,04359	0,04454	0,04324
Zr	0,01803	0,01915	0,02152	0,01929	0,052454	0,02285	0,02256	0,02247	0,02237	0,01582	0,02642	0,02322	0,02531	0,02439	0,02116
Nb	0,0004147	0,0003971	0,0008935	0,0004417	0,00167	0,0003563	0,0004042	0,0005104	0,0008697	0,000379	0,002684	0,0006915	0,0006938	0,001516	0,0009232
Mo	0,003177	0,01098	0,007382	0,006254	0,033483	0,004412	0,006741	0,005386	0,006985	0,003852	0,02153	0,007835	0,01351	0,01145	0,006172
Ag	0,00006	8,943	16,47	23,46	528,889	0,01313	8,424	10,12	9,573	15,58	0,01411	15,45	24,11	25,93	43,36
Cd	0,01921	0,07933	0,03459	0,02427	0,065313	0,02534	0,02589	0,0274	0,03007	0,029604	0,03071	0,02471	0,03912	0,03141	0,02454
Sn	0,03472	0,08876	0,06008	0,05626	0,54291	0,03379	0,03685	0,03513	0,02998	0,0546	0,0551	0,05856	0,0448	0,04841	0,04469
Sb	0,2605	0,3084	0,3085	0,3055	0,3789	0,3205	0,3064	0,3133	0,3113	0,3052	0,3109	0,3155	0,3159	0,3197	0,313

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мецёры)*

Cs	0,001582	0,002296	0,003319	0,00183	0,003922	0,001798	0,001779	0,002476	0,002147	0,00208	0,005213	0,001925	0,002432	0,003377	0,002306
Ba	8,905	10,27	10,2	10,04	12,78	10,61	10,42	10,52	10,48	10,53	11,01	10,85	11,28	11,33	11,14
Ba	8,937	10,42	10,33	10,36	12,14	10,79	10,51	10,57	10,51	10,58	11,15	10,91	11,2	11,36	11,29
La	0,04048	0,05098	0,04397	0,03979	0,04724	0,05158	0,04967	0,0507	0,0491	0,0487	0,05127	0,05018	0,05088	0,05203	0,04883
Ce	0,07256	0,07555	0,07246	0,06964	0,07747	0,08759	0,08225	0,08323	0,08422	0,0819	0,08659	0,08481	0,08437	0,08554	0,0813
Pr	0,01065	0,01114	0,01175	0,01142	0,011988	0,01258	0,01211	0,01312	0,01248	0,01312	0,01355	0,01278	0,01252	0,01316	0,01276
Nd	0,04496	0,04144	0,04323	0,03988	0,04978	0,05341	0,04753	0,04665	0,04568	0,05107	0,04961	0,05195	0,04872	0,05163	0,05234
Sm	0,006593	0,007485	0,009257	0,008774	0,03183	0,008809	0,009877	0,01082	0,01092	0,011050	0,01128	0,009431	0,008916	0,01133	0,01105
Eu	0,002087	0,002901	0,002761	0,002164	0,00317	0,00291	0,002832	0,002862	0,002644	0,003275	0,004462	0,002471	0,003077	0,003159	0,003058
Gd	0,008222	0,005636	0,00863	0,008188	0,009341	0,006922	0,009987	0,00929	0,00953	0,00799	0,01235	0,007562	0,01072	0,009574	0,008743
Tb	0,0008662	0,0009722	0,001337	0,0009177	0,0013974	0,001155	0,0009984	0,001075	0,001115	0,001034	0,002335	0,001098	0,0013	0,001574	0,001268
Dy	0,005574	0,005475	0,006731	0,005451	0,007538	0,00638	0,00546	0,00629	0,005326	0,005435	0,00976	0,007069	0,007146	0,007233	0,006604
Ho	0,001196	0,001383	0,001603	0,001234	0,001845	0,0015	0,001646	0,001296	0,001586	0,001202	0,002595	0,001477	0,00159	0,001577	0,001526
Er	0,004136	0,004031	0,004737	0,004319	0,005546	0,004141	0,004963	0,005306	0,004067	0,005088	0,007444	0,004034	0,005307	0,006377	0,005656
Tm	0,0004285	0,000491	0,001091	0,0005811	0,001139	0,0003807	0,0005892	0,0007306	0,0006575	0,000466	0,001645	0,0007209	0,0008294	0,001254	0,0008543
Yb	0,003833	0,003352	0,004841	0,004157	0,005592	0,004986	0,004191	0,005382	0,005277	0,005350	0,006777	0,005282	0,005086	0,004686	0,004753
Lu	0,0005907	0,0007202	0,0009453	0,0005444	0,0012623	0,0005752	0,0006092	0,0007104	0,0009105	0,000652	0,00173	0,0007366	0,0009808	0,001012	0,00095
Hf	0,0005744	0,0007434	0,001324	0,0007279	0,002075	0,001001	0,0008745	0,001147	0,001246	0,000615	0,002547	0,000803	0,0007242	0,001298	0,001258
W	0,0006359	0,02406	0,00628	0,005517	0,07324	0,001159	0,002952	0,002353	0,002367	0,001628	0,002877	0,0109	0,01296	0,003745	0,005307
Tl	0,002469	0,002682	0,002475	0,002911	0,004016	0,002796	0,002695	0,002641	0,002569	0,002706	0,003169	0,002998	0,003084	0,002939	0,003239
Pb	0,04195	0,3697	0,1445	0,1067	0,2715	0,04107	0,1206	0,07542	0,06922	0,072046	0,04787	0,1159	0,09449	0,08441	0,08855
Bi	0,0002911	0,0008127	0,0009662	0,0006803	0,003002	0,0003596	0,000487	0,0003884	0,0004807	0,000385	0,0006915	0,0003759	0,000983	0,0007789	0,000812
Th	0,009901	0,006948	0,007898	0,008144	0,015300	0,01441	0,01331	0,01366	0,01286	0,01136	0,01399	0,0121	0,01296	0,01313	0,01381
U	0,002954	0,003143	0,003396	0,003083	0,004706	0,003799	0,003111	0,003437	0,003508	0,003304	0,00363	0,00329	0,003473	0,003505	0,00355
C _{орг.} , мг/л	12,96					12,73				13,39	12,53				13,21

Таблица 15 (продолжение). Результаты анализа проб методом ИСП-МС при дробной фильтрации исходного раствора OR-6/0,2 мкм (III) через двуслойную мембрану 10 кДа в 5 режимах, серия экспериментов III (Тулуза), мкг/л

проба	III-4/исх.	III-4.2	III-4.8	III-4.13	III-4.18	III-5/исх.	III-5.2	III-5.8	III-5.13	III-5.18
B	3,595	3,891	3,753	3,262	3,347	3,296	3,129	3,089	3,051	3,016
Na	878,1	890,3	855,1	836,9	1130	816,5	836,4	816,8	810,2	816,2
Mg	615,1	640,8	596,9	596,7	836,4	594,8	584,1	582,8	587,2	587
Al	64,3	54,22	51,3	49,93	120	59,71	60,93	58,45	58,87	60,09
Si	1067	1038	1042	1037	1122	1036	1064	1072	1037	1048
K	118,5	126,2	117,8	106,4	183,5	101,7	132,8	106,4	105,5	105,9
Ca	3177	3153	2993	2972	5040	3070	3080	3063	3057	3066
Sc	0,2316	0,2319	0,2198	0,2182	0,2714	0,2241	0,2155	0,2202	0,2231	0,2119
Ti	0,2443	0,1643	0,173	0,1853	0,2982	0,2373	0,2127	0,3697	0,281	0,1995
V	0,1007	0,09616	0,09446	0,1022	0,1355	0,1005	0,09084	0,09627	0,1064	0,0959
Cr	0,1572	0,1385	0,1463	0,1518	0,3114	0,1736	0,1531	0,157	0,1622	0,1611
Mn	5,819	6,088	5,498	5,28	7,872	5,373	5,403	5,406	5,421	5,381
Fe	44,25	23,6	23,54	21,98	59,26	36,83	36,7	38,03	37,81	36,03
Co	0,06235	0,06442	0,05748	0,05212	0,09159	0,05892	0,05233	0,05507	0,06075	0,05984
Ni	0,5277	0,5952	0,5143	0,4949	0,9616	0,5164	0,5343	0,5409	0,513	0,533
Cu	0,9313	1,051	0,8892	0,7418	2,446	0,7014	0,7586	0,7359	0,7445	0,7507
Zn	48,83	52,34	46,2	42,56	65,19	41,88	40,99	41,12	41,2	41,11
Ga	0,006239	0,002162	0,002074	0,002377	0,002446	0,01111	0,002386	0,01558	0,02009	0,002857
Ge	0,004907	0,00315	0,002519	0,002976	0,002324	0,01236	0,002224	0,01796	0,01483	0,001063
As	2,886	3,066	2,944	2,643	3,249	2,548	2,633	2,556	2,629	2,563
Rb	0,3943	0,3631	0,3804	0,3694	0,6551	0,3661	0,3631	0,3693	0,3712	0,3626
Sr	7,415	7,518	7,013	6,848	11,41	7,128	7,093	7,065	7,089	7,157
Y	0,04412	0,03558	0,0333	0,03287	0,08144	0,04481	0,04198	0,04491	0,04675	0,04252
Zr	0,02835	0,01867	0,01939	0,02108	0,06802	0,02629	0,02362	0,0295	0,0324	0,02555
Nb	0,001085	0,0000292	0,003649	0,0001632	0,0009688	0,003443	0,0009422	0,003729	0,003446	0,0007336
Mo	0,01078	0,009224	0,01071	0,009727	0,01197	0,02795	0,007769	0,03042	0,0329	0,008895
Ag	0,01479	105	116,2	119,4	199,3	0,0006271	10,49	12,44	11,58	11,76
Cd	0,02665	0,06908	0,03202	0,0201	0,02521	0,02024	0,01978	0,02792	0,02999	0,01148
Sn	0,04182	0,04763	0,04995	0,03351	0,2206	0,03858	0,03299	0,04136	0,04306	0,02844
Sb	0,3083	0,3242	0,3169	0,1411	0,1622	0,1434	0,1367	0,1456	0,146	0,1371

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

Cs	0,002241	0,001845	0,002259	0,002201	0,003218	0,00614	0,002029	0,007422	0,004895	0,001863
Ba	11,23	10,53	10,13	9,532	17,16	9,732	9,812	9,931	9,859	9,882
La	0,04916	0,03865	0,03608	0,03687	0,08944	0,05111	0,04853	0,04989	0,05212	0,04805
Ce	0,0847	0,06398	0,05978	0,05963	0,1464	0,08223	0,07914	0,08091	0,08391	0,08042
Pr	0,0127	0,009169	0,008742	0,008917	0,02208	0,01342	0,01184	0,014	0,01371	0,012
Nd	0,05117	0,03557	0,03844	0,03878	0,09348	0,0533	0,051	0,05765	0,05249	0,04897
Sm	0,01091	0,01184	0,01046	0,01175	0,02488	0,01072	0,01215	0,0131	0,01391	0,009184
Eu	0,003663	0,001927	0,002222	0,002124	0,005089	0,004535	0,001665	0,006724	0,006448	0,002553
Gd	0,01261	0,008415	0,00577	0,006884	0,01709	0,01336	0,009667	0,01606	0,0174	0,008025
Tb	0,001526	0,0007401	0,0008769	0,0009919	0,001783	0,002243	0,001142	0,002851	0,003706	0,00106
Dy	0,006684	0,005496	0,006488	0,004246	0,0131	0,008425	0,006458	0,01113	0,01061	0,005762
Ho	0,002052	0,00116	0,001208	0,001281	0,002419	0,002496	0,001218	0,00317	0,003732	0,001608
Er	0,005738	0,003264	0,003782	0,003113	0,009867	0,006487	0,004207	0,008507	0,009248	0,004657
Tm	0,001266	0,0004057	0,000745	0,0005647	0,001495	0,001962	0,0004687	0,0024	0,002834	0,0006816
Yb	0,005555	0,004475	0,003812	0,004059	0,009855	0,00631	0,004505	0,008211	0,008761	0,004213
Lu	0,001306	0,0006937	0,0005605	0,0005858	0,00141	0,001944	0,0005972	0,002561	0,002926	0,0005947
Hf	0,002062	0,0005523	0,0006127	0,0004098	0,003297	0,002108	9,85E-04	0,003226	0,003552	0,0007698
W	0,001695	0,01806	0,01532	0,007376	0,01049	0,003528	0,001781	0,0143	0,01282	0,003359
Tl	0,002843	0,003161	0,003439	0,002606	0,004069	0,003669	0,002692	0,003915	0,003586	0,002974
Pb	0,04593	0,09164	0,06835	0,06716	0,1453	0,03288	0,05815	0,05756	0,05335	0,04703
Bi	0,0004235	0,0004968	0,0003083	0,0004175	0,01791	0,001541	0,0001626	0,001537	0,002876	0,0004143
Th	0,01324	0,006139	0,00731	0,00653	0,02094	0,01096	0,01105	0,01178	0,01126	0,01088
U	0,003425	0,0027	0,00276	0,00219	0,006086	0,002866	0,002234	0,003177	0,003185	0,002247
$C_{орг.}$, мг/л	12,49				22,06	12,03				12,08

Примечание к таблицам 3-15. В последней строке таблиц приводятся данные по концентрациям $C_{орг.}$, мг/л, скорректированные по данным спектрофотометрических определений на долю органической природы.

Таблица 16. Макрохимический состав и другие характеристики вод сети опробования

проба	t, °C	pH	Eh	O ₂ , мг/л	S _{NaCl} , мг/л	щелочность, мг/л	мг*экв/л				мг/л			
							Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
KAR-1	17,9	7,27	289	4,92	12,4	16,41	0,044	0,078	0,005	0,177	3,69	0,104	HO	0,026
KAR-2	17,2	5,54	328,4	3,65	19,5	6,77	0,309	0,051	0,016	0,130	0,089	HO	HO	0,056
KAR-3		6,87				20,31	0,046	0,089	0,006	0,155	0,082	HO	HO	trace
KAR-4	16,4	7,35	287,4	4,82	13,4	15,43	0,065	0,117	0,011	0,292	0,089	HO	HO	0,023
KAR-5	16	6,92	322,5	4,71	18,2	HO	0,045	0,103	0,005	0,272	HO	HO	HO	HO
KAR-6	26				10,5	HO	0,031	0,057	0,001	0,136	HO	HO	HO	HO
KAR-7	19				5,42	HO	0,038	0,044	0,005	0,089	HO	HO	HO	HO
OR-1	12,8	6,70	368,1	4,3	13,5	17,4	0,042	0,046	0,001	0,108	0,012	0,001	0,006	0,019
OR-2	18,9	6,30			8,22	9,15	0,033	0,042	0,000	0,114	HO	HO	HO	HO
OR-3	18,3	6,59	322,6	4,19	10,4	9,76	0,031	0,045	0,002	0,124	0,011	0,001	0,002	0,006
OR-4	19,9	5,80			8,1	12,5	0,037	0,045	0,001	0,101	HO	HO	HO	HO
OR-5	20,1	6,60			9,71	8,54	0,038	0,050	0,001	0,127	HO	HO	HO	HO
OR-6	18,8	6,75	331,35	4,1	10,6	13,42	0,043	0,049	0,001	0,163	0,009	0,000	0,000	0,007
OR-7	15,7	6,65			7,96	12,2	0,038	0,048	0,001	0,102	HO	HO	HO	HO
OR-8	14,8	7,58	333,9	4,82	26,6	32,94	0,053	0,135	0,020	0,295	HO	HO	HO	HO
OR-9	16,8	4,38	392	1,9	14	0	0,053	0,041	0,010	0,064	0,019	0,000	0,002	0,001
R-1	15,2	3,70	HO	HO	16,4	16,4	0,049	0,058	0,001	0,094	HO	HO	HO	HO
R-2	19,1	3,90	HO	HO	11,6	11,6	0,114	0,061	0,006	0,111	HO	HO	HO	HO
R-3	15,2	6,20	HO	HO	15,1	21,4	0,118	0,106	0,014	0,184	HO	HO	HO	HO
R-4	11,3	7,00	365,85	6,28	17,4	19,8	0,119	0,059	0,008	0,143	0,033	0,001	0,008	0,036
R-5	12,9	6,60	HO	HO	12,4	13,9	0,055	0,064	0,002	0,174	HO	HO	HO	HO
R-6	11,5	6,70	344,6	4,71	24	29	0,086	0,068	0,004	0,222	0,020	0,001	0,003	0,027
R-7	12,2	7,10	287,75	2,94	86,3	77,8	0,080	0,189	0,014	0,320	0,010	0,002	0,000	0,010
R-8	12,2	6,70	298,15	4,44	35,1	38,1	0,129	0,103	0,019	0,167	0,015	0,001	0,002	0,031
R-9	11,1	7,30	289,85	4,44	69,5	85,4	0,093	0,120	0,013	0,282	0,019	0,003	0,001	0,052
R-10	11,8	7,30	335	4,64	20,4	24,4	0,119	0,071	0,005	0,238	0,011	0,001	0,001	0,019
R-11	11	7,10	344,3	3,36	18,3	21,4	0,050	0,060	0,004	0,166	0,013	0,002	0,001	0,018
R-12	11,9	7,00	330,7	4,71	21,1	25,9	0,055	0,065	0,005	0,187	0,016	0,000	0,001	0,030
R-13	9,5	6,80	369	4,42	14,4	14,3	0,043	0,045	0,003	0,127	0,012	0,000	0,001	0,027

*Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны
(на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры)*

R-14	14,7	7,10	330,45	3,89	18,1	19,8	0,042	0,080	0,008	0,196	0,014	0,004	0,002	0,030
R-15	10,4	7,40	327,15	4,65	36	43,2	0,049	0,110	0,006	0,331	0,014	0,000	0,001	0,012
R-16	9,9	7,00	362,45	4,49	27,9	32,3	0,111	0,068	0,008	0,197	0,014	0,001	0,002	0,019
R-17	9,2	7,30	304,15	4,71	24,2	25,9	0,093	0,103	0,012	0,254	0,011	0,000	0,000	0,041
R-18	17,6	7,40	НО	НО	18,6	НО	0,053	0,092	0,009	0,648	0,011	0,001	0,001	0,026
R-19	11,8	7,20	302,75	3,77	49,8	61	0,132	0,123	0,015	0,399	0,004	0,001	0,001	0,002
R-20	15,3	7,50	363,95	3,94	63,4	84,18	0,059	0,137	0,004	0,906	0,007	0,001	0,001	0,002
R-21	13	7,40	338,3	4,27	63,7	82,96	0,115	0,149	0,026	0,596	0,014	0,002	0,002	0,025
R-22	14,8	7,40	334,85	1,46	56,3	71,98	0,093	0,173	0,003	0,970	0,002	0,002	0,001	0,001
R-23	8,8	8,00	369,5	3,88	87,4	118,95	0,187	0,399	0,052	1,438	0,016	0,000	0,004	0,047
R-24	11,5	7,60	332,85	4,42	43,5	51,8	0,185	0,170	0,020	0,511	0,012	0,000	0,000	0,027
ZPBL	17,8	4,90	274,65	1,04	79,7	25,3	0,043	0,096	0,002	0,089	0,018	0,002	0,001	0,001
Seng-1	7,1	7,02	226,1	3,55	76,4		0,115	0,365	0,051	1,239				
Seng-2	7,1	6,96	325,1	3,3	93,1	86,99	0,146	0,418	0,054	1,342	0,244	НО	НО	0,166
Ign	9,5	5,44	258,8	2,99	6,02		0,042	0,023	0,017	0,046	0,030			0,013

* НО – не определялось
ПО – предел обнаружения
конт. – контаминация

Таблица 17. Коэффициенты интегральной задержки (R_{Σ}) при дробной фильтрации исходных растворов KAR-2/0,4 мкм (I) и Igp/0,4 мкм (II) через двуслойные мембраны (1-10 кДа) в режиме обратноосмотического фильтрования с перемешиванием (I) и в режиме фильтрования без перемешивания через обращенную мембрану (II)

элемент	0,4 мкм→10 кДа, (II)	0,4 мкм→1 кДа, (I)	элемент	0,4 мкм→10 кДа, (II)	0,4 мкм→1 кДа, (I)
Li	0,035	0,108	Cd	0,055	0,718
Na	0,008	0,237	Sn	0,142	0,582
Mg	0,013	0,340	Sb	0,000	0,127
Al	0,078	0,689	Cs	0,020	0,177
Si	0,003	0,010	Ba	0,026	0,256
K	0,028	0,230	La	0,037	0,822
Ca	0,031	0,437	Ce	0,112	0,793
Ti	0,149	0,754	Pr	0,075	0,767
V	0,187	0,544	Nd	0,085	0,763
Cr	0,090	0,653	Sm	0,012	0,710
Mn	0,071	0,453	Eu	0,109	0,735
Fe	0,072	0,923	Gd	0,000	0,582
Co	0,129	0,540	Tb	0,120	0,776
Ni	0,059	0,630	Dy	0,186	0,737
Cu	0,000	0,222	Ho	0,005	0,770
Zn	0,051	0,296	Er	0,086	0,695
Ga	0,015	0,860	Tm	0,018	0,724
Ge	0,00	0,048	Yb	0,008	0,641
As	0,052	0,344	Lu	0,032	0,677
Rb	0,032	0,276	Hf	0,032	0,425
Sr	0,039	0,508	W	0,018	0,312
Y	0,171	0,696	Pb	0,158	0,411
Zr	0,000	0,866	Bi	0,017	0,418
Mo	0,406	0,241	Th	0,132	0,912

Таблица 18. Принятые диаметры пор мембран, соответствующие прохождению молекул ОВ ГП разной массы, кДа

диаметр d, мкм		ММ, кДа	S поверхности 10 мг ОВ ГП, м ²
при $\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$	при $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$		
0,4	0,4	31 028 049	0,097
0,2	0,2	3 878 506	0,19
0,1	0,1	484 813	0,39
0,0059	0,0066	100	6,5
0,0027	0,0031	10	14,1
0,0013	0,0014	1	30,4

Основной вывод: так как номенклатура кДа-мембран основана на прохождении 90% белковых молекул с плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$, соответствующие мембраны проницаемы для молекул и ассоциатов гуминовых кислот ($\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$) с массами 100, 10 и 1 кДа, то есть их использование в целях размерного ситования позволяет характеризовать эти мембраны как мембраны с диаметрами пор (мкм): 0,0066, 0,0031 и 0,0014, соответственно. Различия невелики (12-13 %), но позволяют характеризовать эти мембраны как на пределе проницаемые для ГК с массами 100, 10 и 1 кДа.

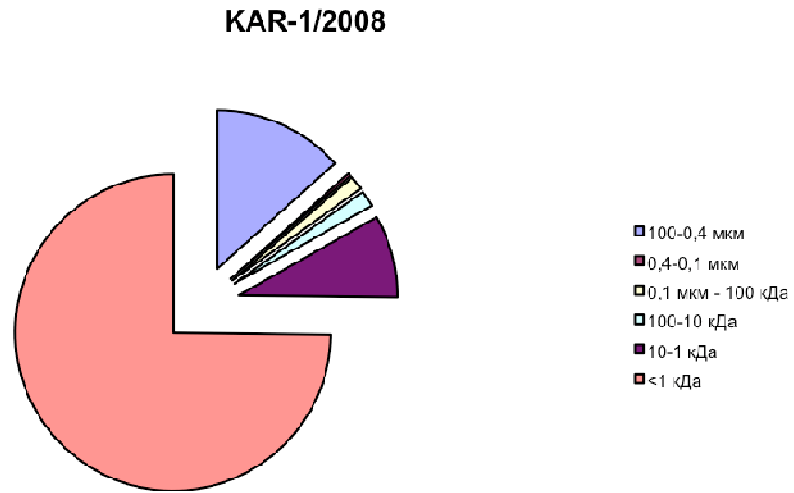


Рис. 1. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-1, пробоотбор 2008 г.

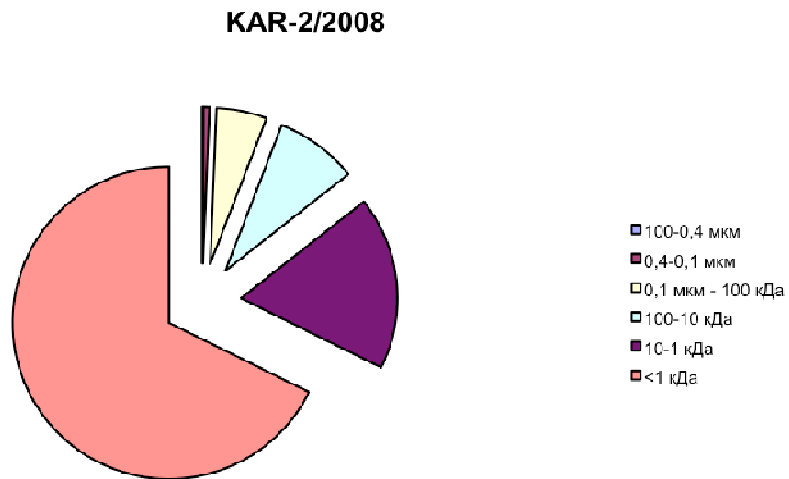


Рис. 2. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-2, пробоотбор 2008 г.

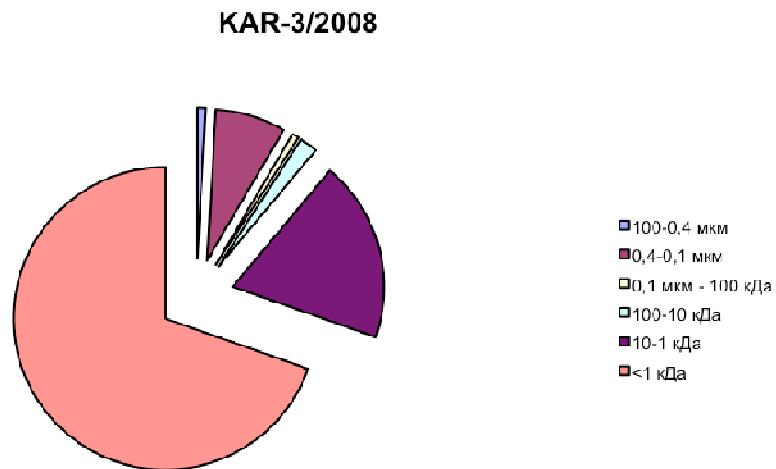


Рис. 3. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-3, пробоотбор 2008 г.

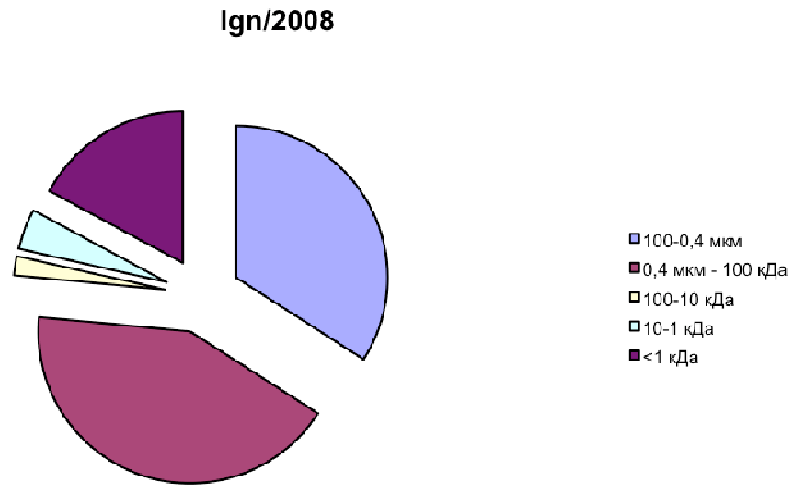


Рис. 4. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе Ign, пробоотбор 2008 г.

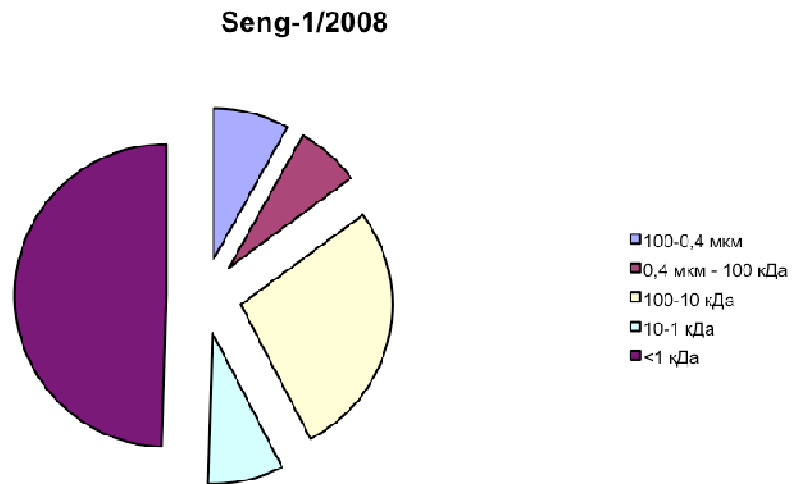


Рис. 5. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе Seng-1, пробоотбор 2008 г.

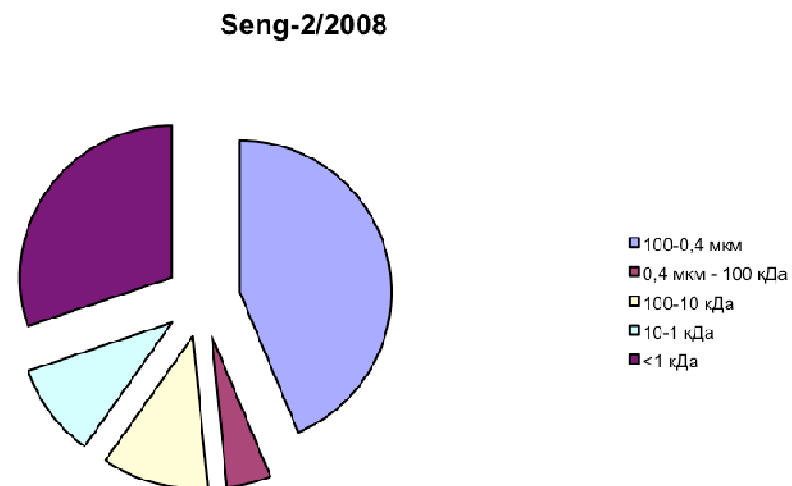


Рис. 6. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе Seng-2, пробоотбор 2008 г.

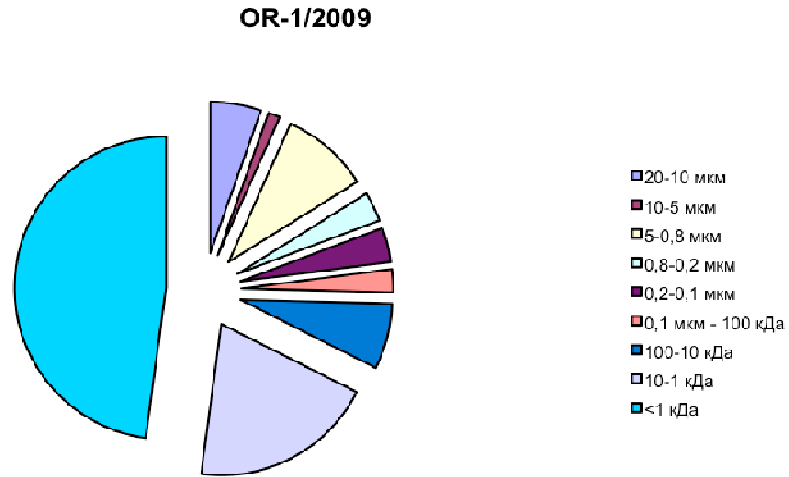


Рис. 7 Распределение $C_{\text{орг.}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-1, пробоотбор 2009 г.

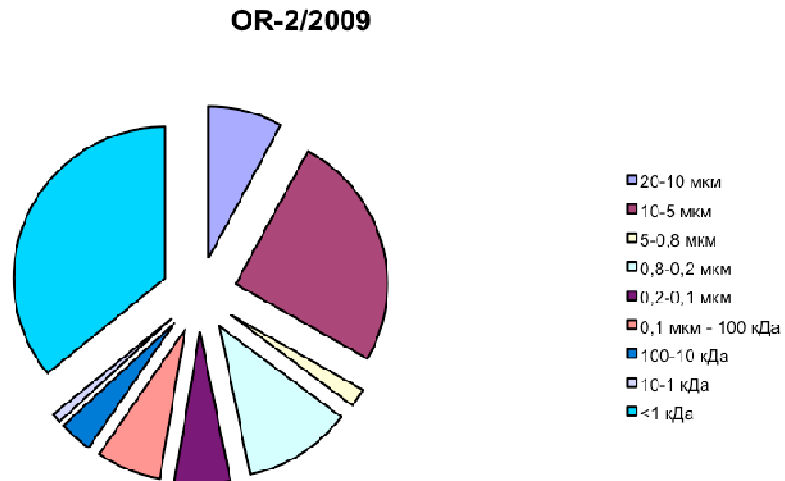


Рис. 8 Распределение $C_{\text{орг.}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-2, пробоотбор 2009 г.

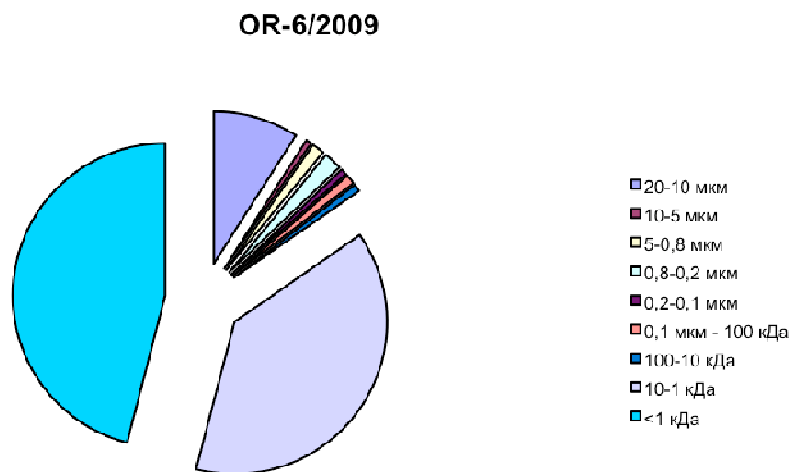


Рис. 9. Распределение $C_{\text{орг.}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-6, пробоотбор 2009 г.

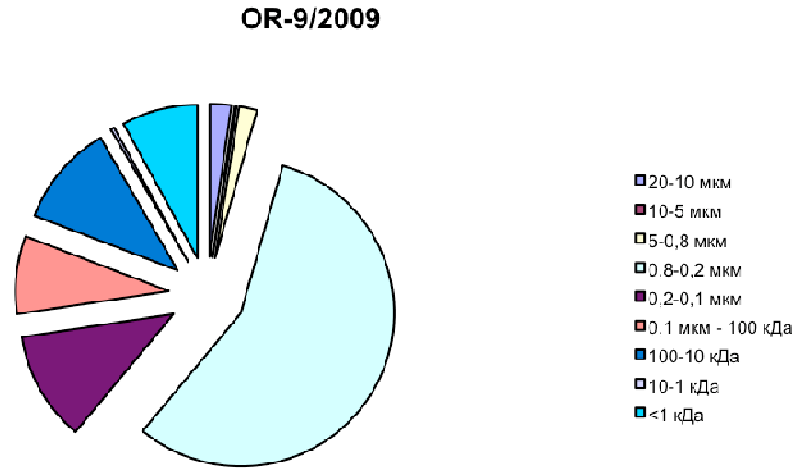


Рис. 10. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-9, пробоотбор 2009 г.

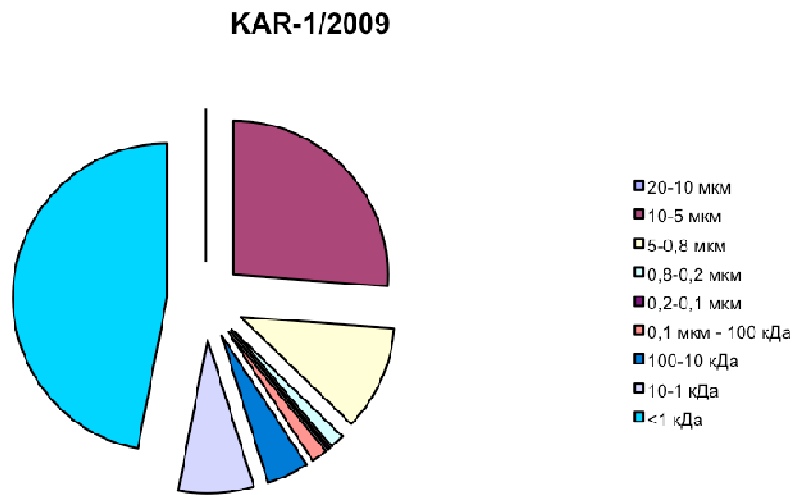


Рис. 11. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-1, пробоотбор 2009 г.

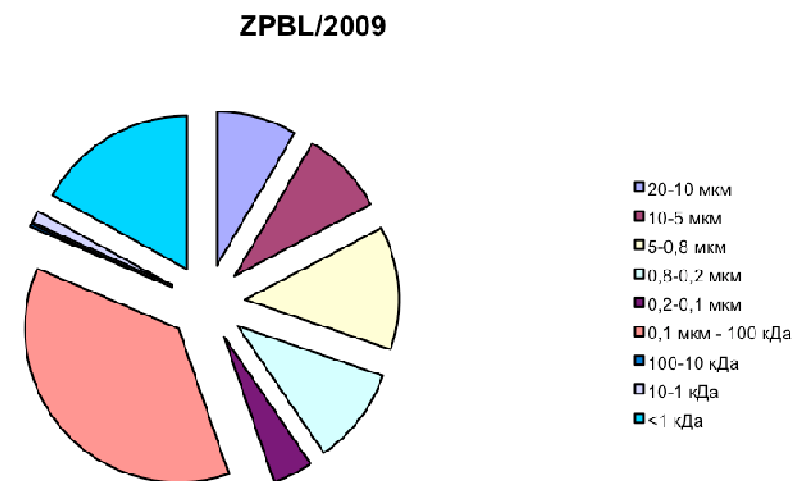


Рис. 12. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе ZPBL, пробоотбор 2009 г.

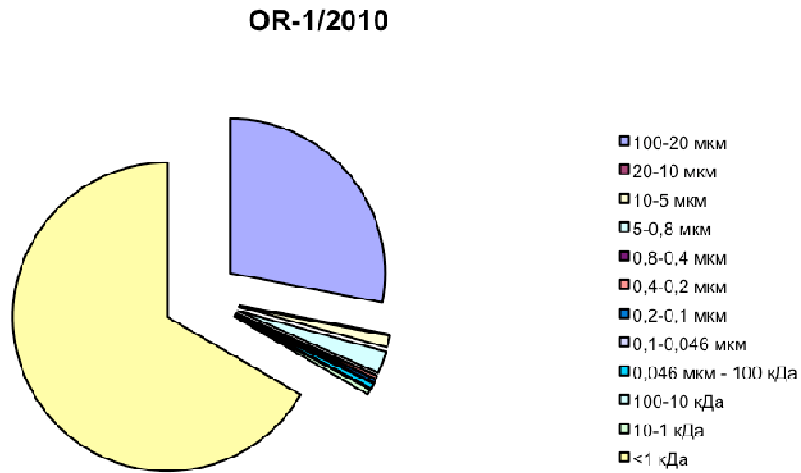


Рис. 13. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-1, пробоотбор 2010 г.

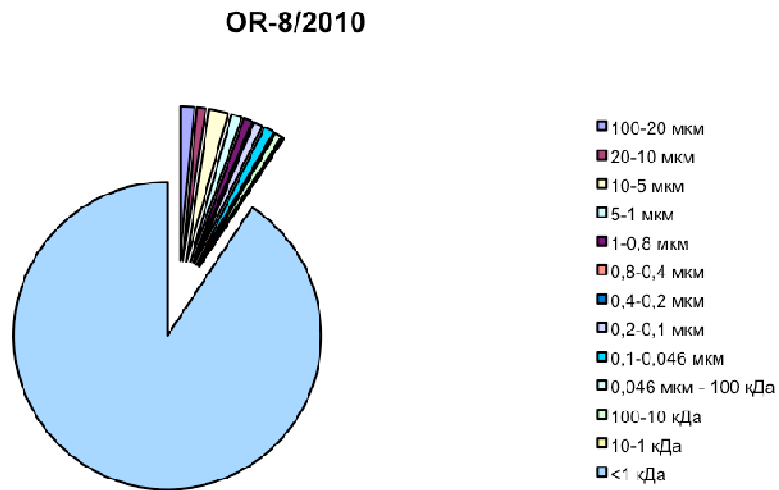


Рис. 14. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-8, пробоотбор 2010 г.

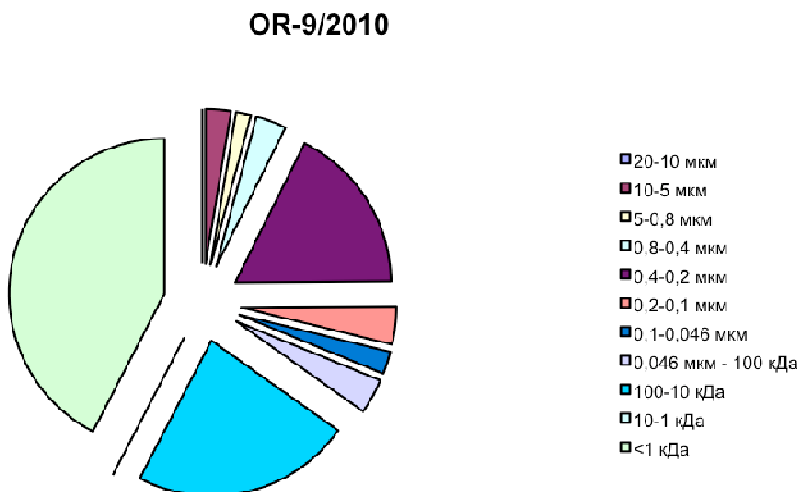


Рис. 15. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-9, пробоотбор 2010 г.