

**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 (Khan 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 (Reugavuori, 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.

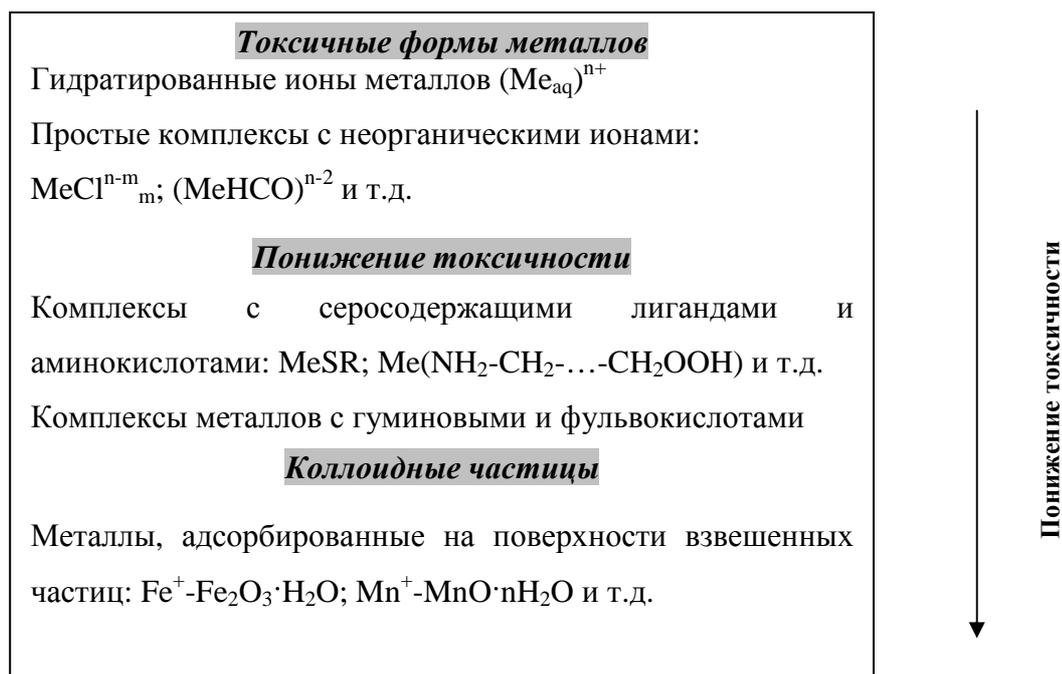


Рис. 1. Формы существования тяжелых металлов в поверхностных водах (Будников, 1998).

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.

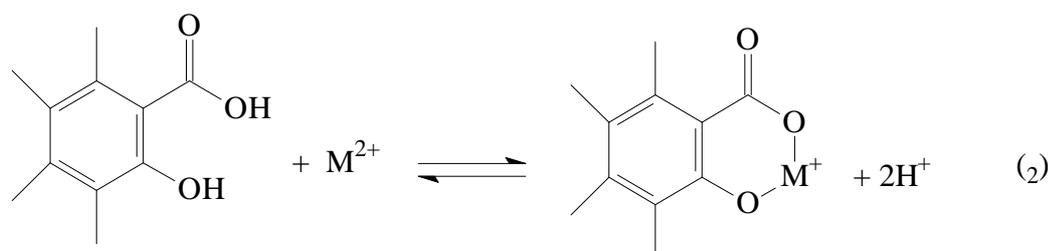
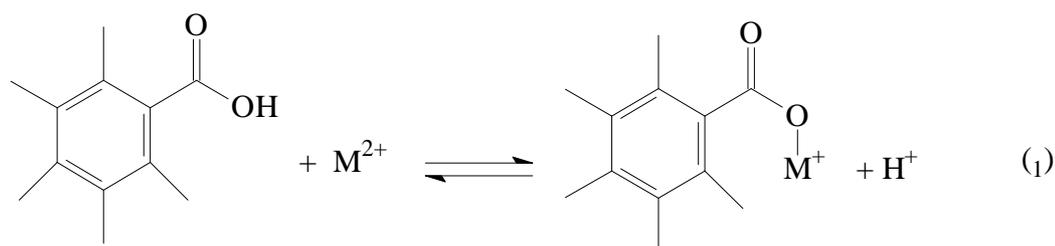
Среди литофильных элементов сложные формы миграции (взвесь, коллоиды) наиболее характерны для железа и алюминия. Эти металлы – породообразующие макроэлементы в минеральном субстрате почвы и соответственно в силикатной основе взвеси (Аржанова, Елпатьевский, 1990).

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.

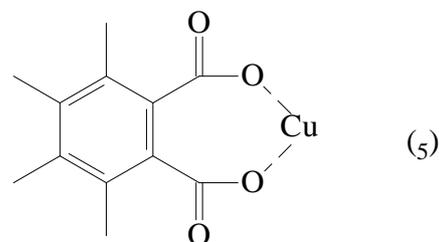
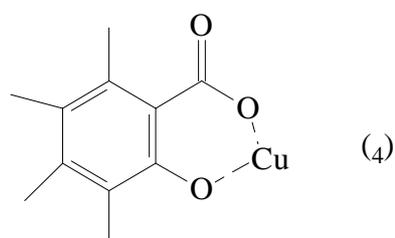
Гумусовые кислоты можно рассматривать как моно-, би- или полидентатные макролиганды с большим набором функциональных групп, характеризующихся различной способностью к связыванию ионов металлов. До 23% от веса молекул ГК и 61% - ФК может приходиться на функциональные группы, в их составе находится около 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:

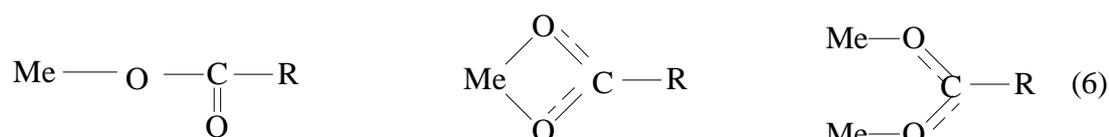


Следует отметить, что в семичленном цикле (схема 5) возникает некоторое структурное напряжение, которое понижает устойчивость комплекса. При

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 $Me^{2+}-OOC$ ($Me^{2+} - Cu^{2+}$, Pb^{2+} и Ca^{2+}) является ионной или ковалентной.

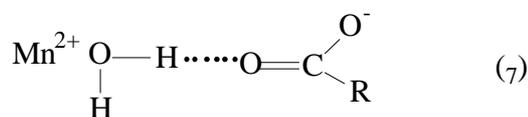
Характер связи Cu^{2+} - и Fe^{3+} -ионов с карбоксильными группами гуминовых кислот был специально исследован методом ИК-спектроскопии (Boyd *et al.*, 1981). Из трех возможных структур (б) выбор был сделан в пользу первой. Авторы указывают также на возможность формирования хелатного кольца за счет двух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



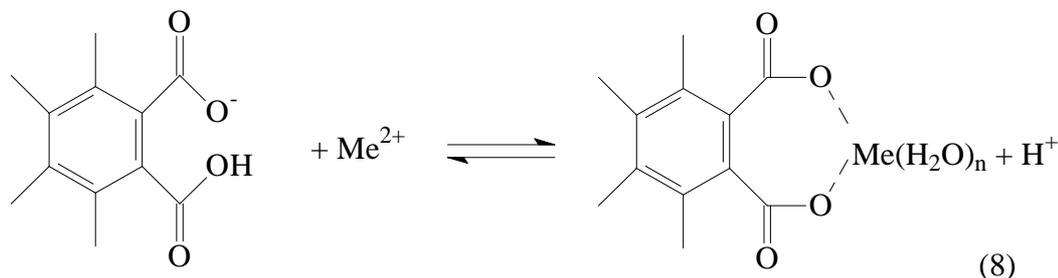
Adhikari, Harza (1976) с помощью метода ИК-спектроскопии и флуоресцентного анализа продуктов реакции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с гумусовыми кислотами обнаружили взаимодействие этих ионов с атомами азота в молекулах органических веществ. Происходило образование комплексов этих металлов с флуоресцентно-активными 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 $1615-1630\text{ см}^{-1}$, 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 $1600-1615\text{ см}^{-1}$); в соответствии с величиной смещения полосы в коротковолновую область ионы

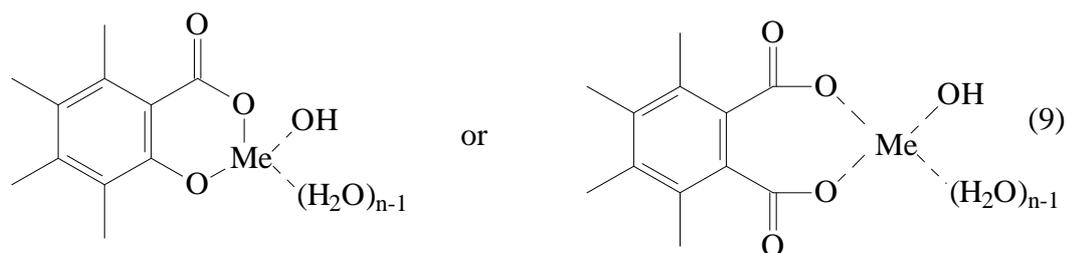
располагались в ряд: $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Для ионов Mn^{2+} наряду с образованием ионной связи Gamble et al. (1977) предполагают также существование водородных связей между функциональными группами ФК и гидратированным катионом.



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:

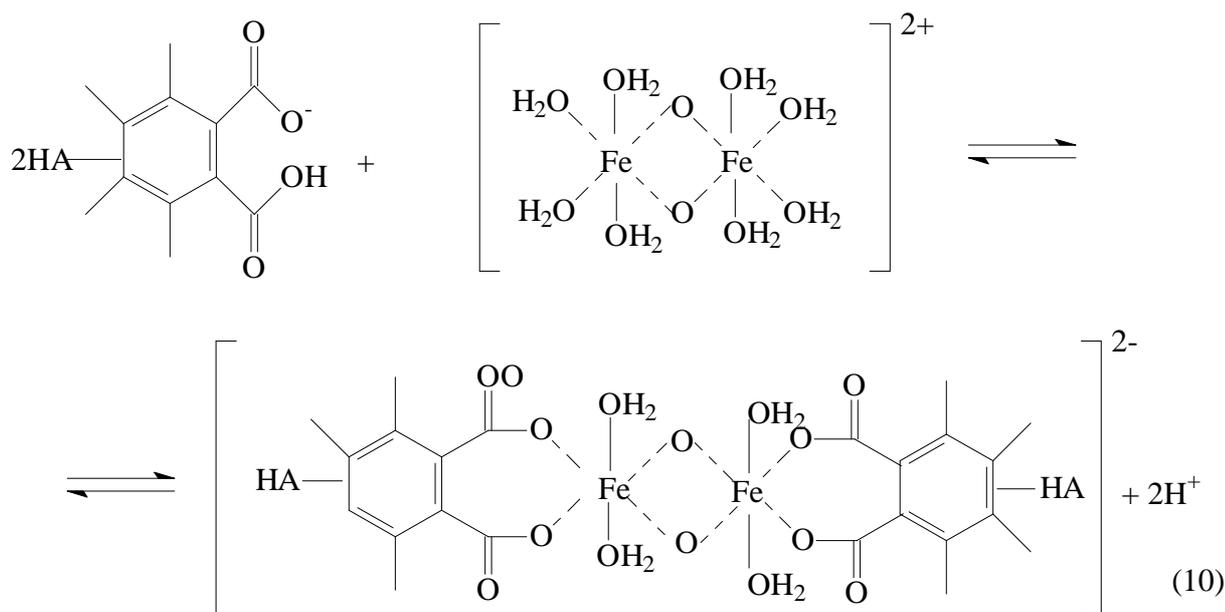


При увеличении pH ($\text{pH} > 7$) раствора и варьировании отношением $\text{Me}^{2+}/\text{ГК}$ дополнительное количество протонов может вытесняться из молекул H_2O , координированных центральным ионом металла с образованием комплексов следующего типа:



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):

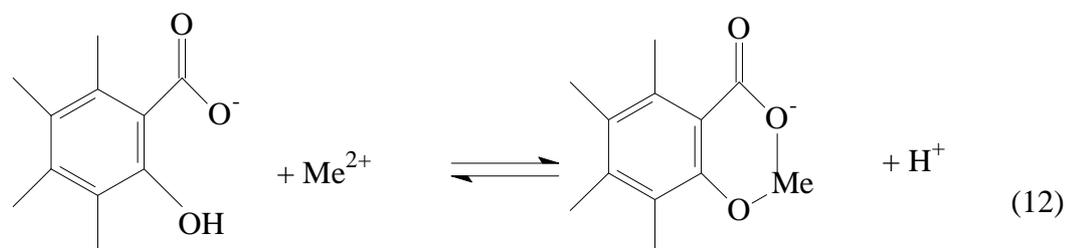
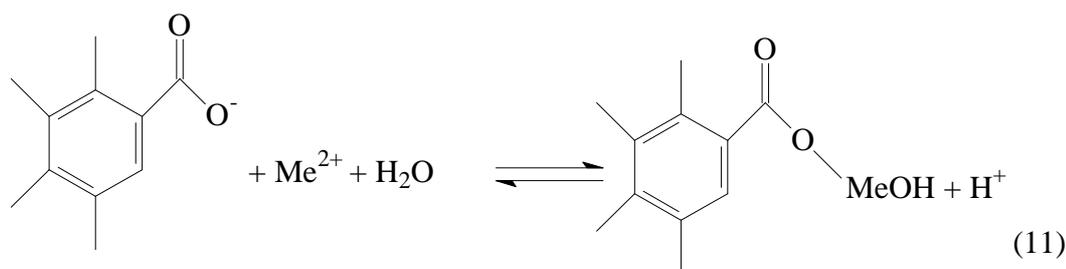


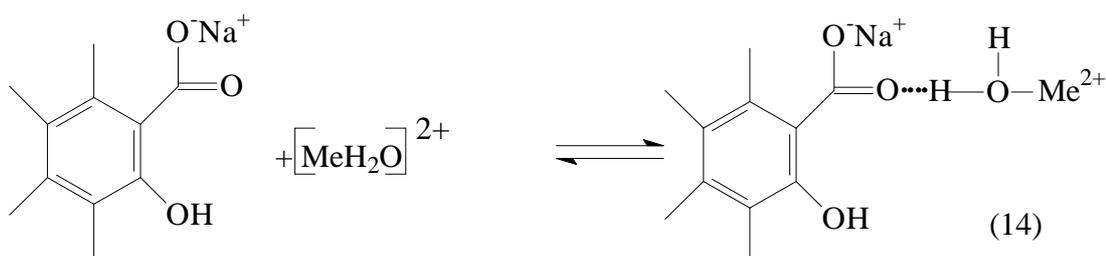
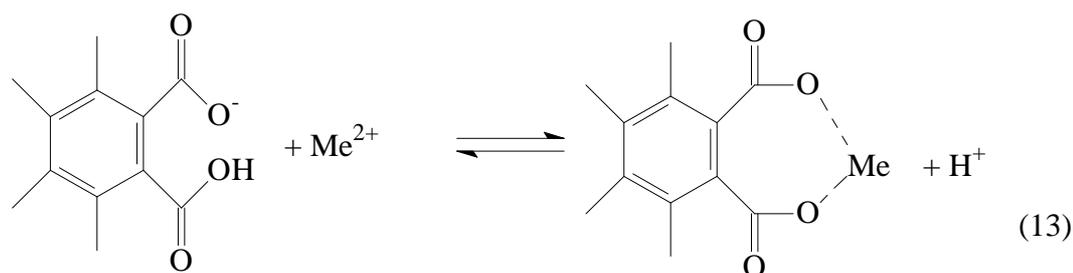
Комплексы, в которых в координационной сфере центрального иона присутствуют лиганды разного типа, относятся к типу смешанных. Помимо описанных выше смешанных комплексов с участием OH^- -ионов и молекул ФК (или ГК) Levesque, Schnitzer (1967) установили существование смешанных Me-ФК-фосфатных комплексов. 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):



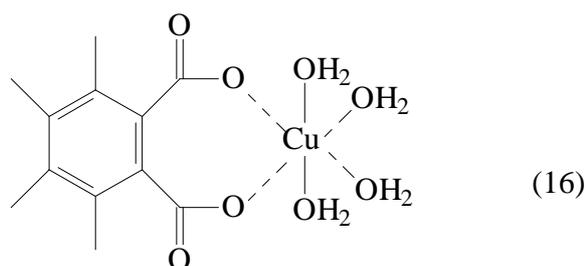
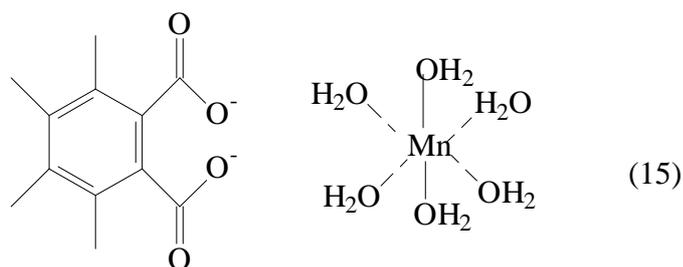


Реакция (12) характерна, по мнению автора, для ионов с высокой энергией гидратации, например Mn^{2+} . Вероятно, этот перечень реакций может быть дополнен схемами (8) и (9), предложенными Stevenson (1977).

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 $\text{pH} < 7$ 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 (Nautala 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 высокоэнергетических 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.

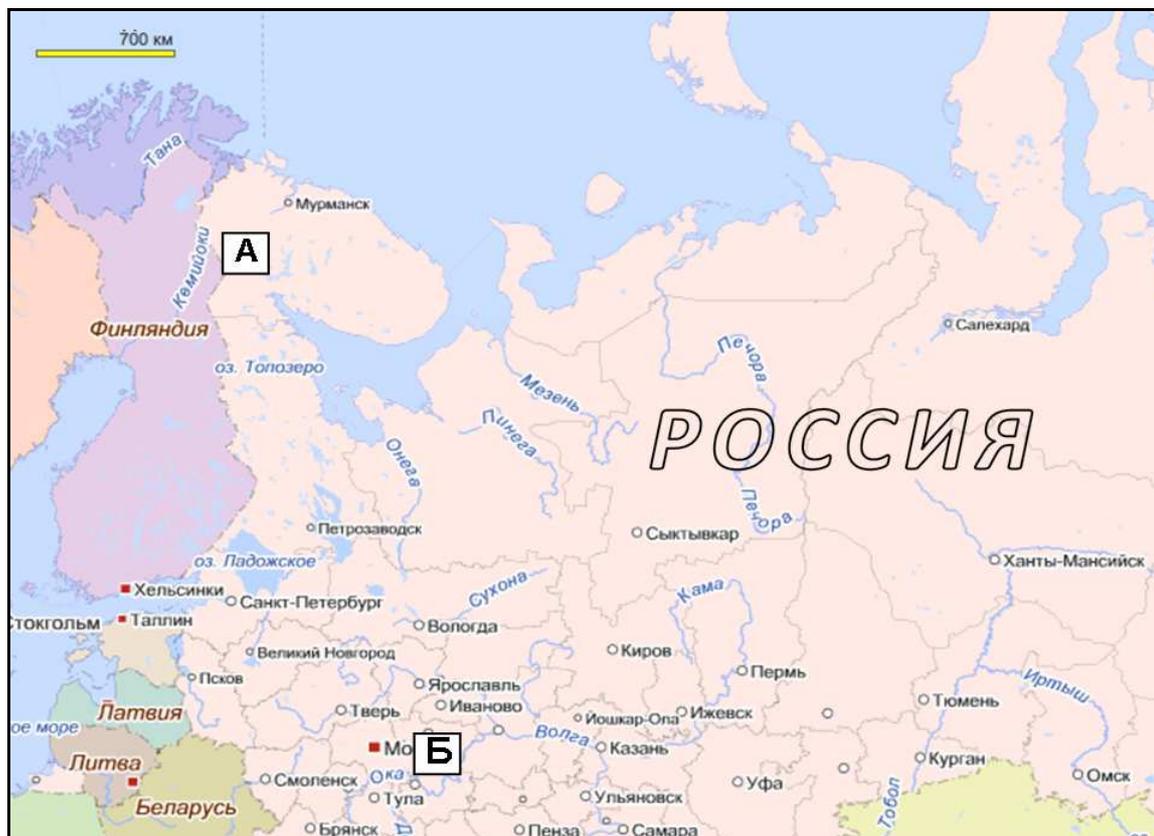


Рис. 2. Общая карта с указанием районов исследования (А – Северная Карелия; Б – Владимирская Мещёра)

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°, E 30°) 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.

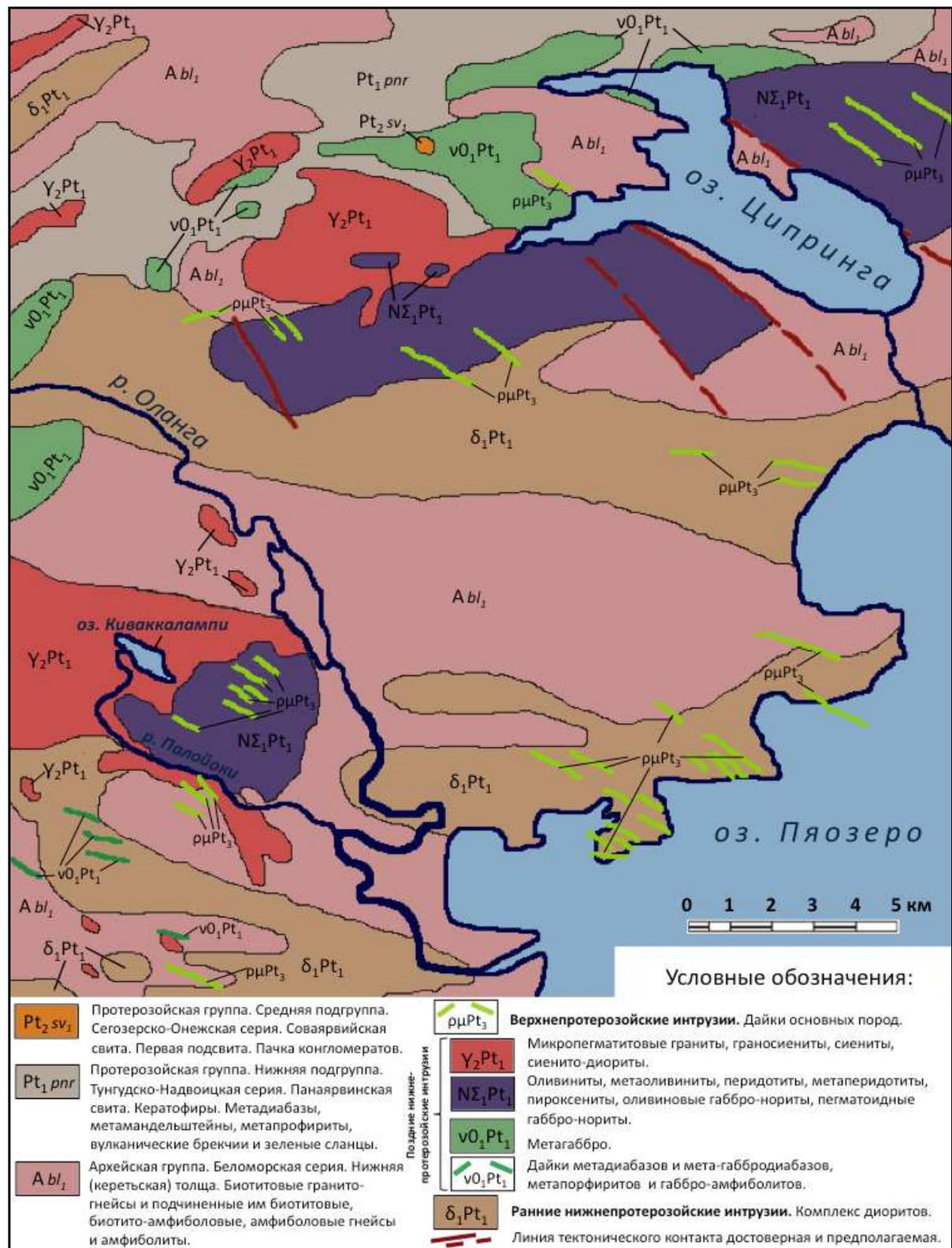


Рис. 3. Геологическая карта района исследования Северной Карелии.
Источник – геологическая карта СССР, 1:200 000, Q-36-XIII, 1959

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 простираю 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 простираию 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.

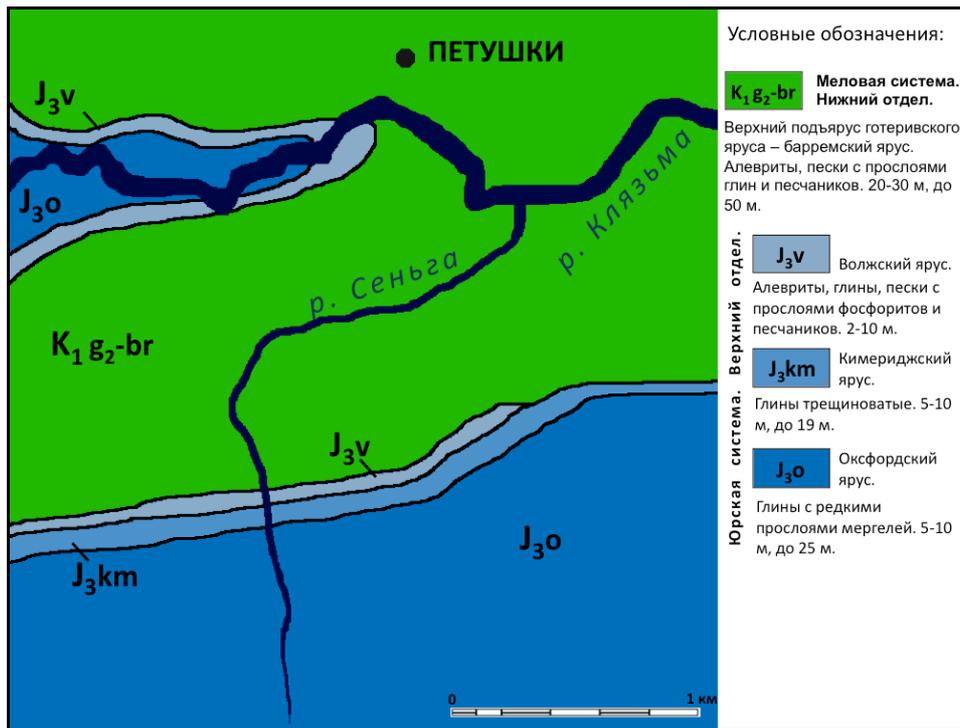


Рис. 4. Геологическая карта дочетвертичных отложений района исследований во Владимирской области. Источник – геологическая карта дочетвертичных отложений Владимирской области, 1:500 000, 1998 г., Министерство Природных ресурсов РФ, составители Е.С.Артемьева и др. <http://jurassic.ru>

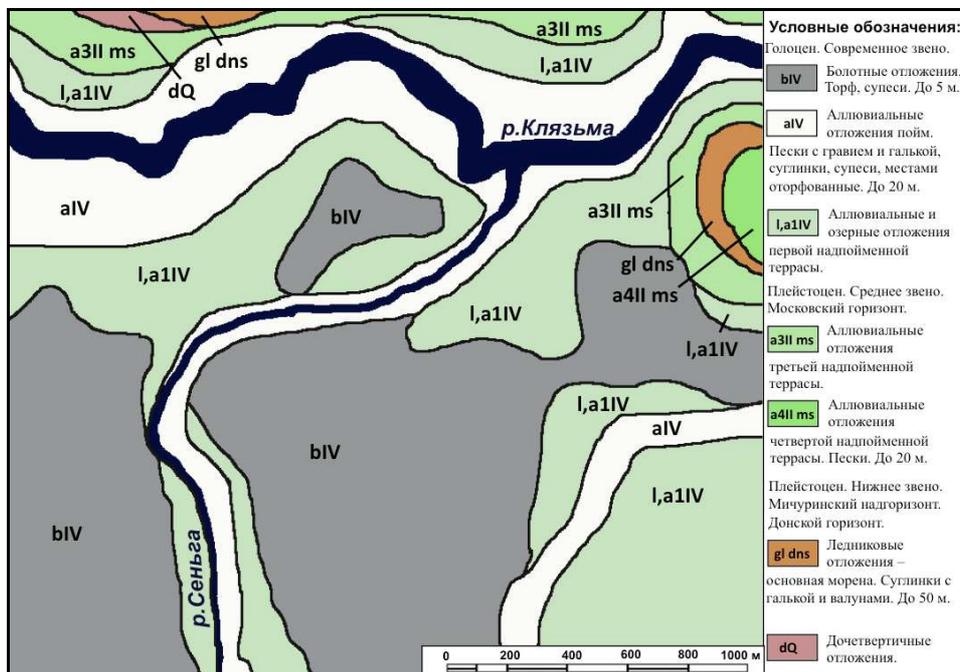


Рис. 5. Геологическая карта четвертичных отложений района исследований Владимирской области. Источник – геологическая карта четвертичных образований. Центральный федеральный округ. Владимирская область, 1:80000, 1998-2000 гг. Составлена по геологическим картам ЦФО 1:500000 в Центральном региональном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

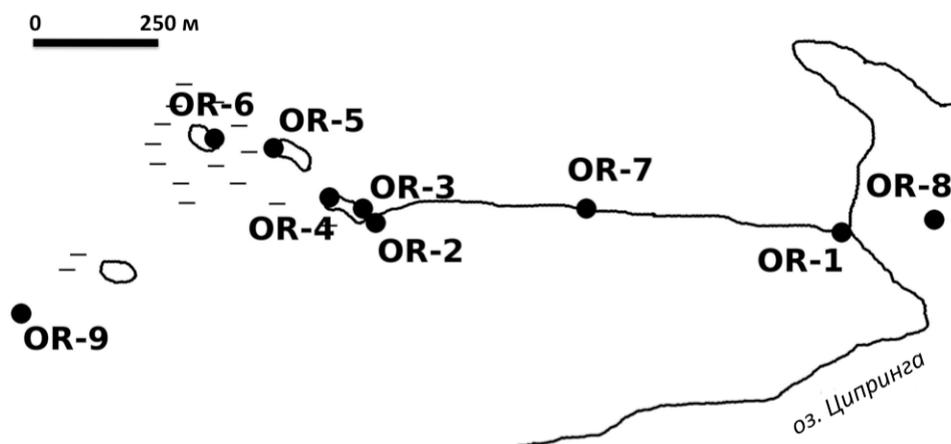


Рис. 7. Схема пробоотбора в водосборном бассейне руч. Восточный

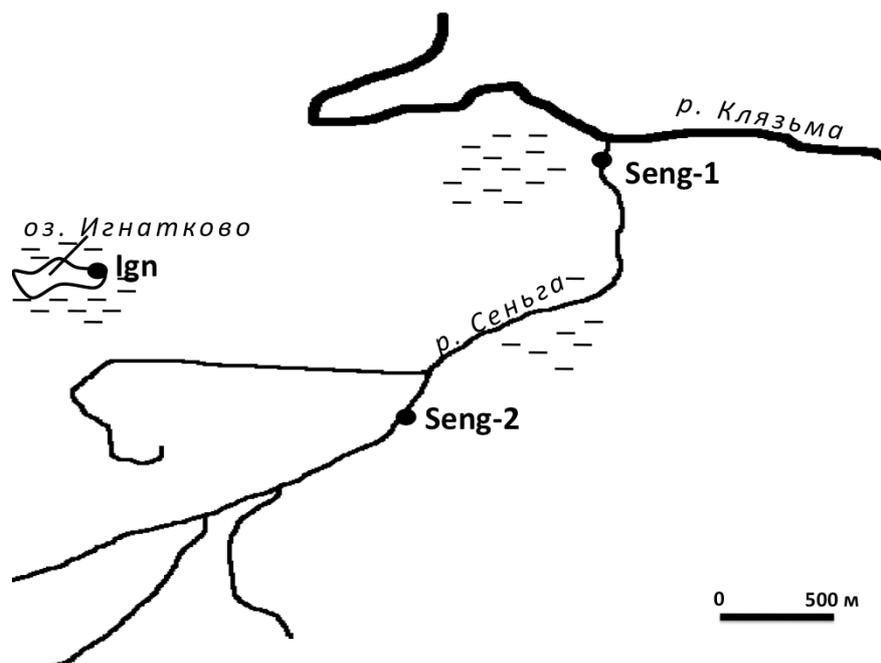


Рис. 8. Схема пробоотбора в водосборном бассейне р. Сеньга

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

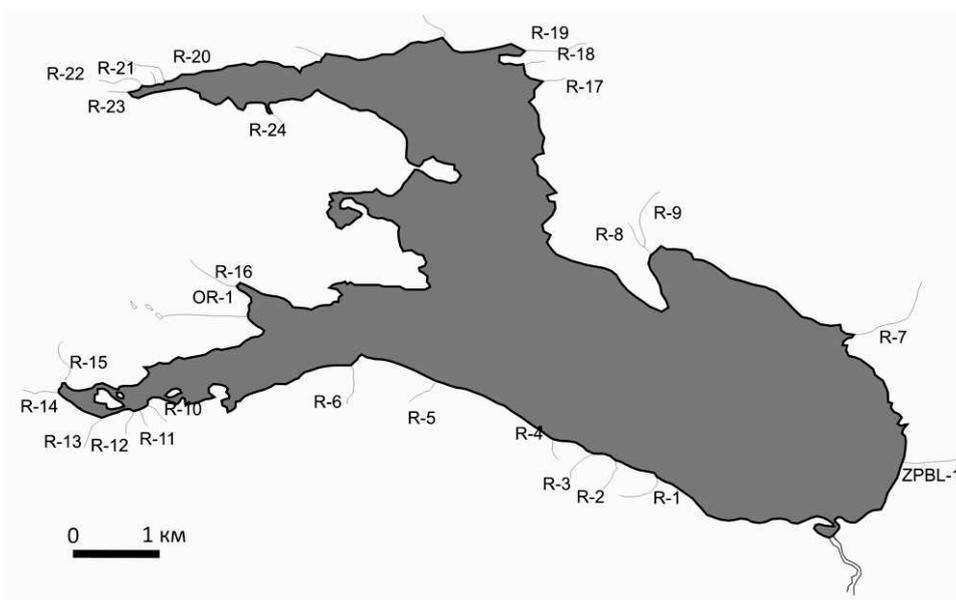


Рис. 9. Схема пробоотбора водосборного бассейна оз. Ципринги (схема составлена С.А. Лапицким)

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.

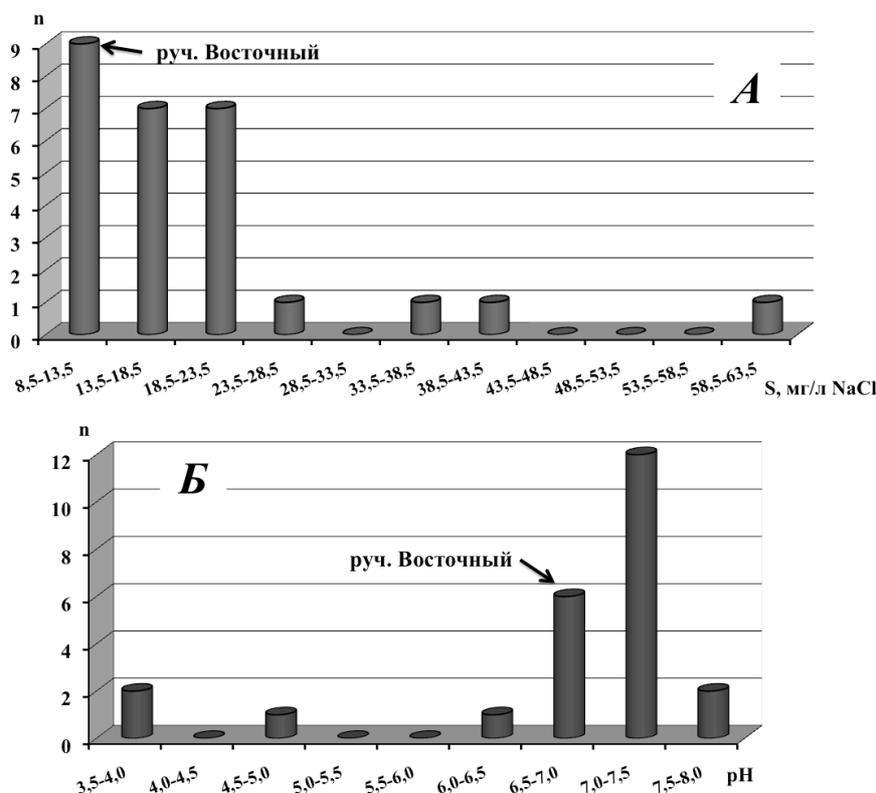


Рис. 9а. Гистограмма частот встречаемости водотоков с разной кислотностью (А) и минерализацией (Б) вод в водосборном бассейне оз. Ципринга (стрелками отмечены кластеры, в которые попадает руч. Восточный)

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.

Последовательная фильтрация проб через фильтры 100-0,1 мкм позволяет получить отвечающее природному распределению органического вещества и на последующих ступенях фильтрации, где размеры пор (100 кДа, 10 кДа и 1 кДа) сопоставимы с размерами молекул фульвокислот (0,0066 мкм, 0,0031 мкм, 0,0014 мкм, соответственно), так как не происходит забивания фильтров крупными частицами. Хотя молекула гуминовой кислоты может иметь вытянутую форму (Орлов, 1989), с размерами по сторонам условного прямоугольника от 0,0028 мкм до 0,0049 мкм (Орлов, 1977; Schulten, 1995), мы, в наших расчетах диаметров молекул, проходящих через ступени фильтрации, условно принимаем молекулу за сферическую (плотность $OB = 1,55 \text{ г/см}^3$). Однако мы отдаем себе отчет в том, что при ультрафильтрации возможна деформация молекул при продавливании (эксклюзии) через малые поры с изменением валентных углов.

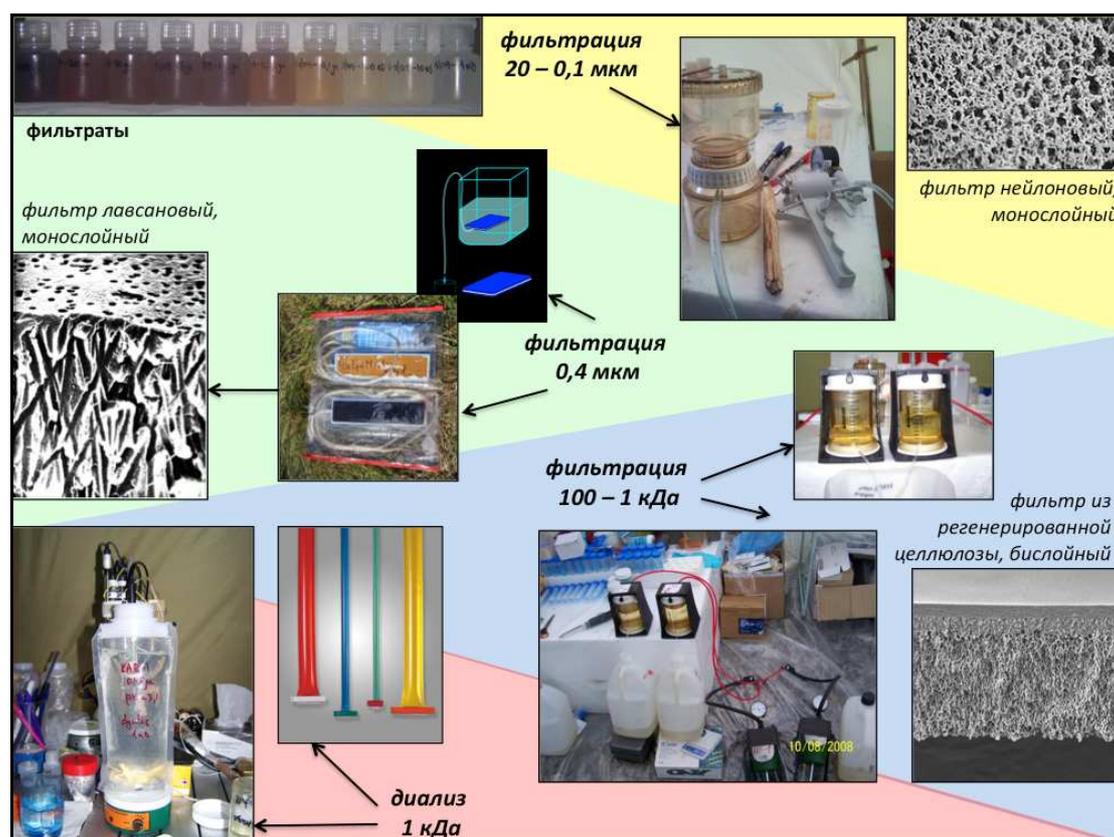


Рис. 12. Наглядное представление устройств, фильтров, диализных объемов, цветности фильтратов и осадков при различных методах разделения

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.

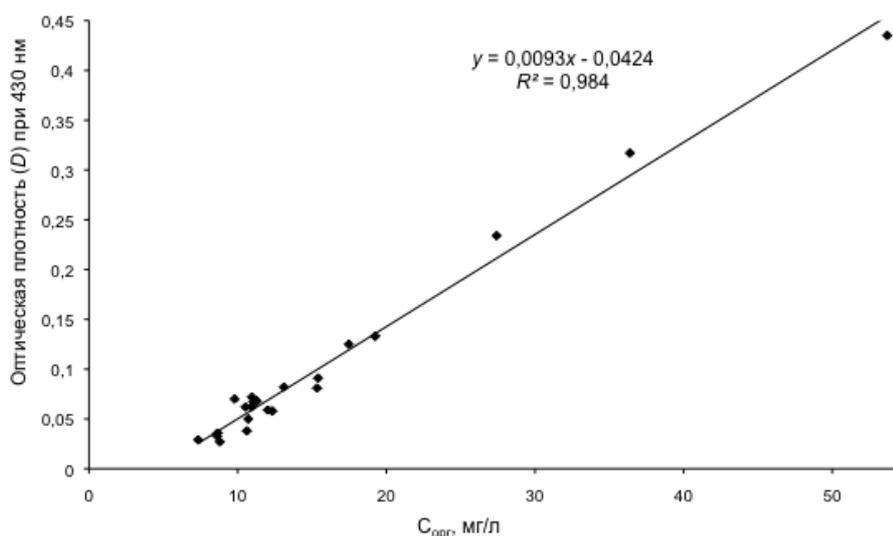


Рис. 13. Калибровочный график зависимости оптической плотности при 430 нм от содержания $C_{\text{орг}}$ гуминовой природы

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.

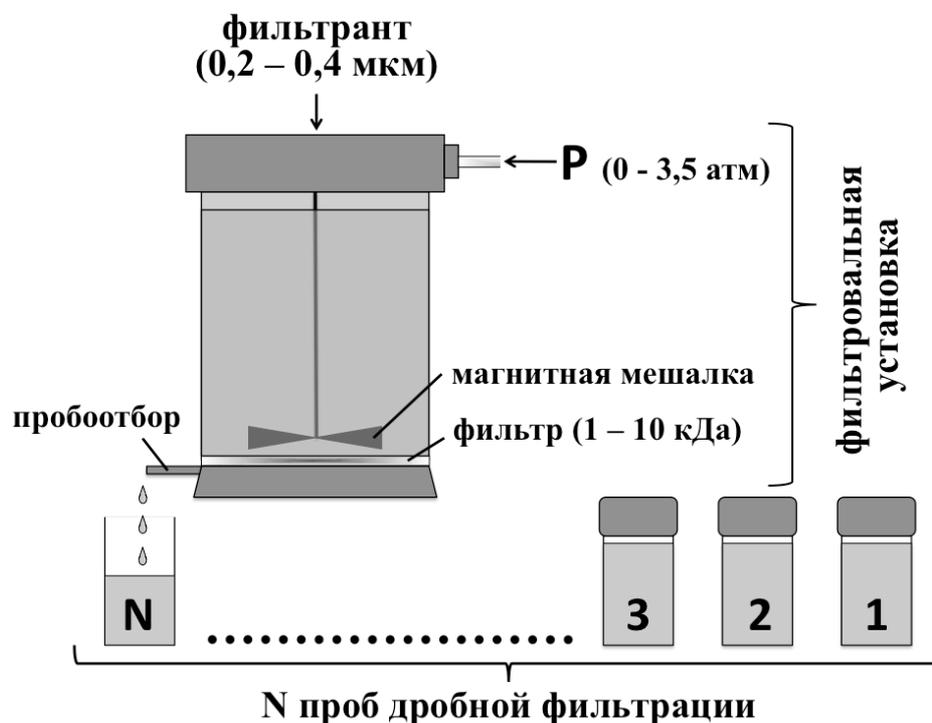


Рис. 15. Общая схема организации методических экспериментов с последующим анализом фильтратов

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).

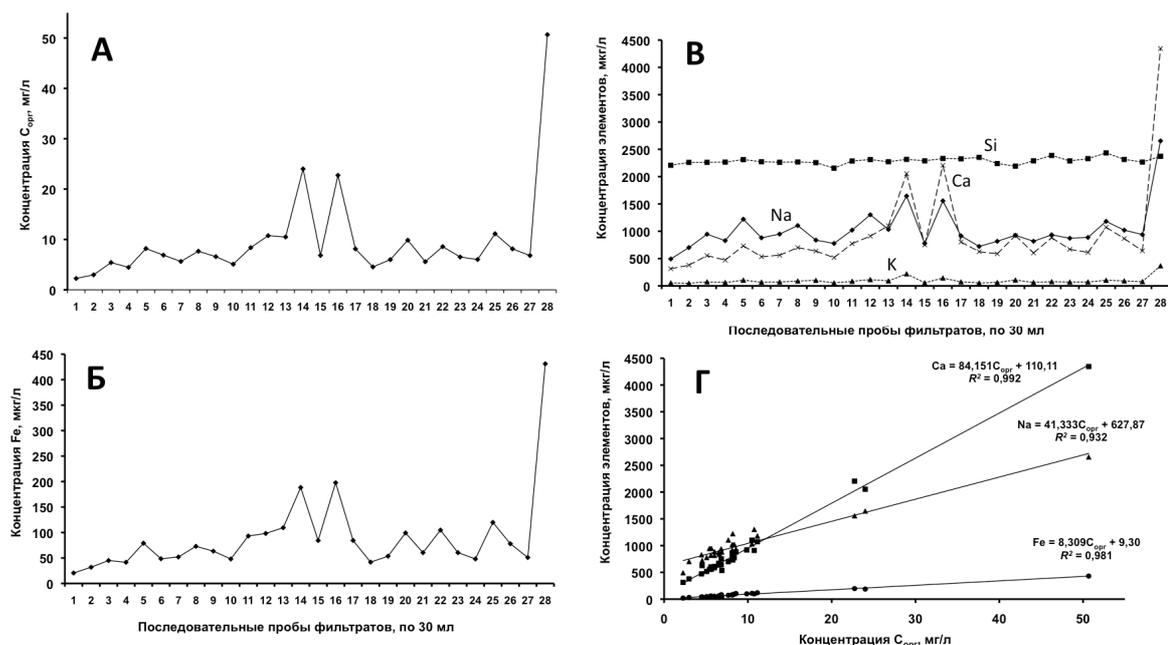


Рис. 16. Вариации содержания $C_{орг}$ ($R=0,45$) (А) и Fe ($R=0,9$) (Б) Na ($R= -0,28$), Si ($R=0,0$), К ($R=0,12$), Са ($R=0,3$) (В) при вариации условиями фильтрации пробы KAR-2/08, R – интегральный коэффициент; парные корреляции составов последовательных проб при гиперфильтрации 4000 – 14 Å для ряда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

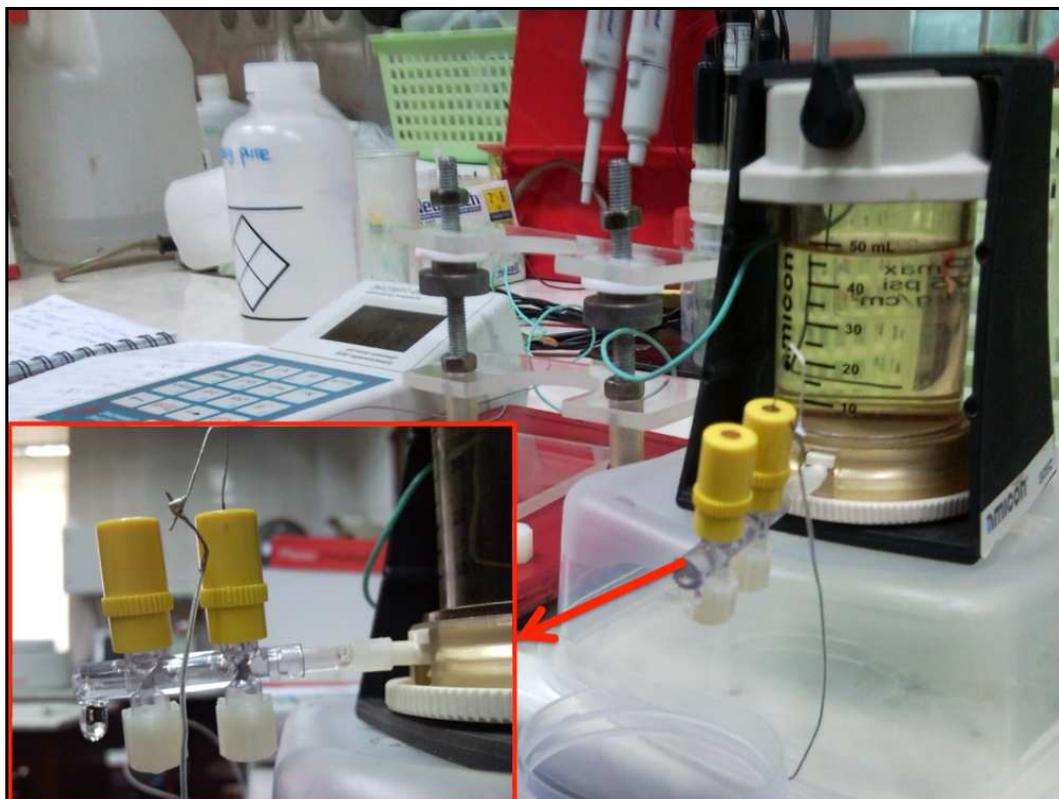


Рис. 17. Фильтровальная установка Amicon 50 мл. Серия экспериментов III (на врезке внизу слева и основном рисунке сверху справа видны введенные AgCl-Ag – электроды)

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, потенциометрические, 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 .

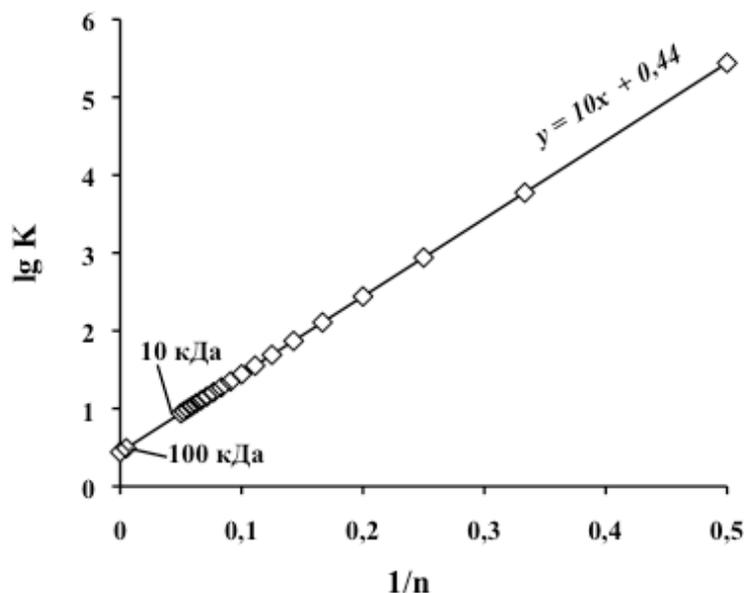
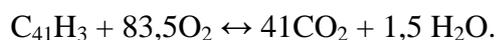


Рис. 18. Зависимость константы ассоциации ($\lg K$) гуминового кластера для последовательных реакций присоединения фрагмента с массой 500 Да (для интервала молекулярных масс 10-100 кДа для наглядности сняты точки со значениями констант).

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

$C_{41}H_3$; 2) для реакции окисления полагаем, что (с учетом деградации-распада с образованием H_2O и CO_2) можно записать (все выкладки для стандартной температуры $25^{\circ}C$) :



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 H_2O и CO_2 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 поликарбоневой 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 противодавление, 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 противодавление, 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).

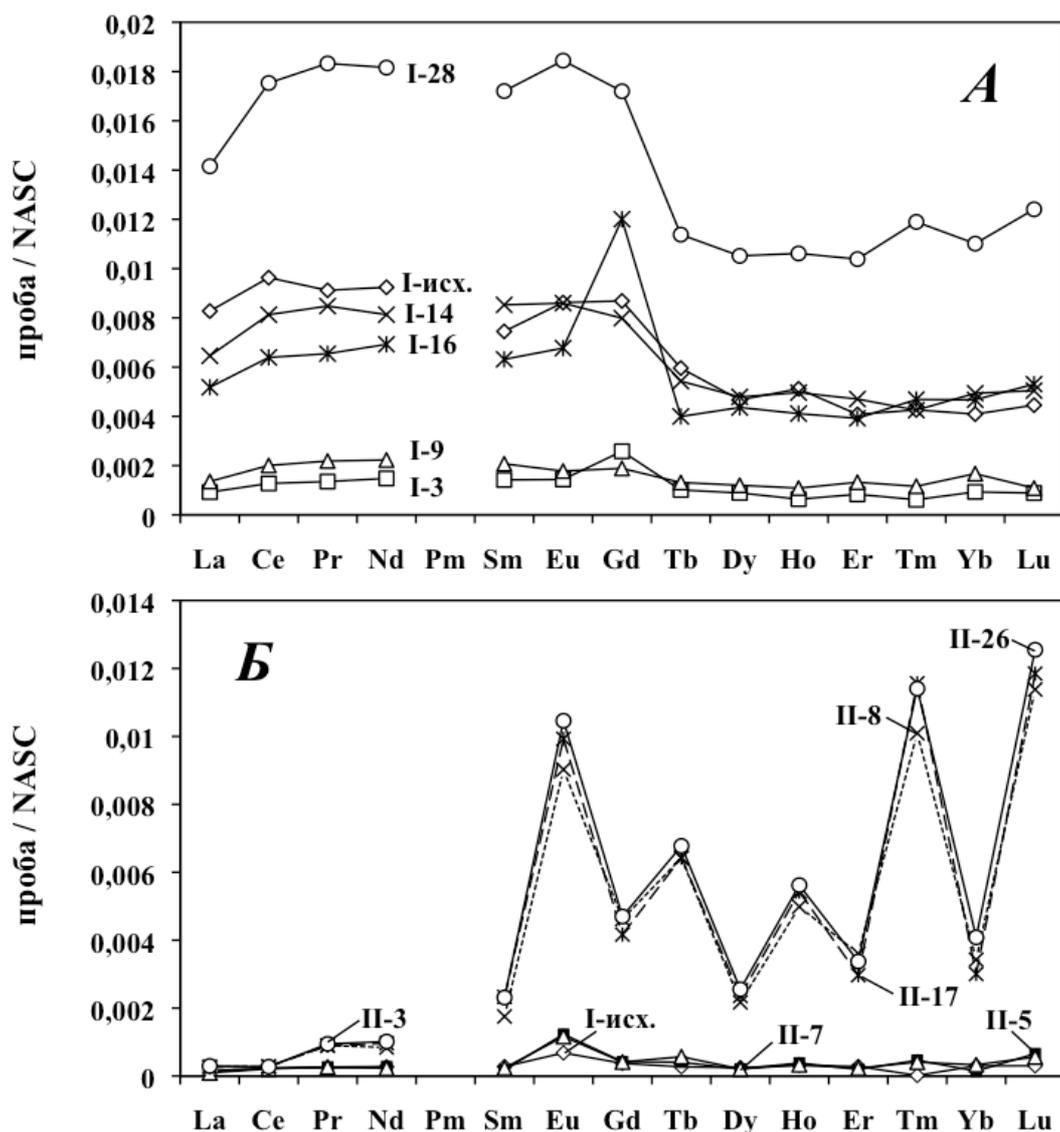


Рис. 19. Изменение нормализованных на сланец (NASC) спектров распределения редкоземельных элементов в серии последовательных (I-3, I-9, I-16 и т.д., I-исх. – исходный раствор) фильтратов в варианте обратноосмотического разделения (А) пробы KAR-2 (0,4 мкм→1 кДа) и в варианте обычного фильтрования (Б)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

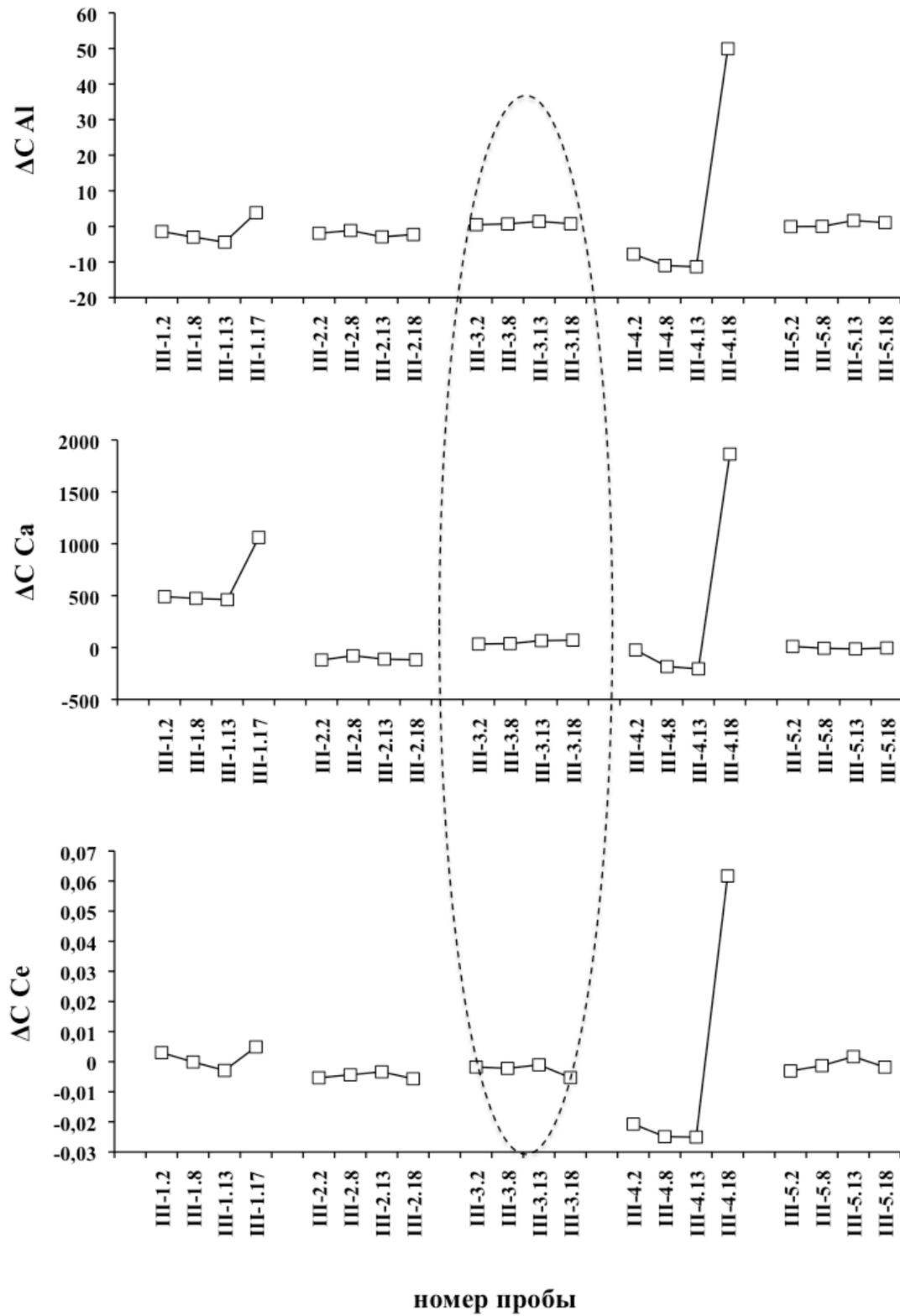


Рис. 20. Выведение Al, Ca, Se в серии III методических экспериментов

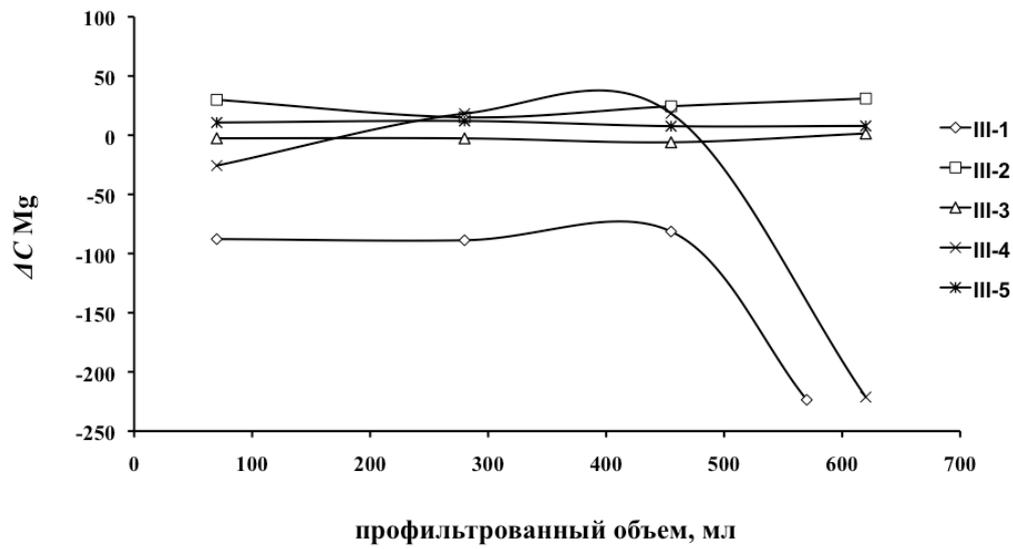


Рис. 21. Кривые выведения Mg в серии III методических экспериментов

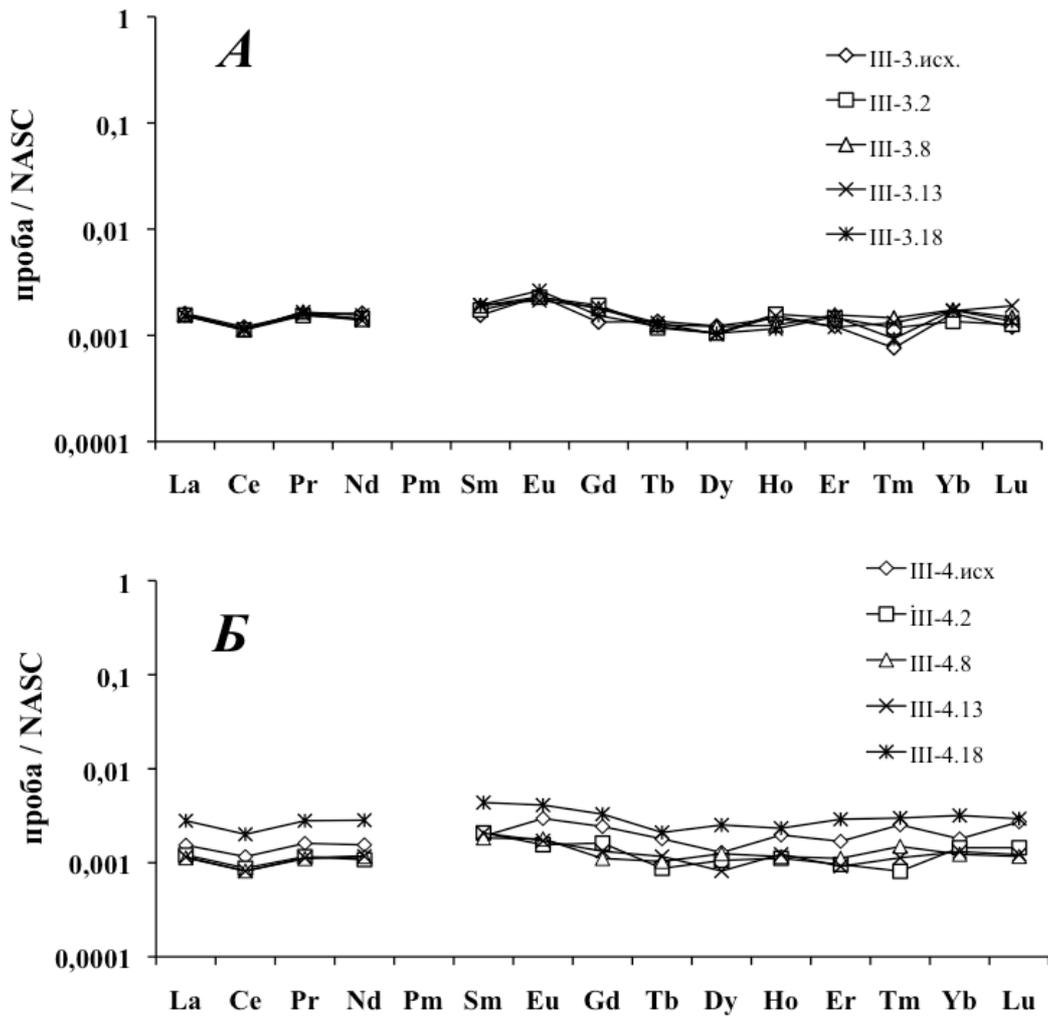


Рис. 22. Спектры РЗЭ последовательных фильтратов серий III-3 (А) и III-4 (Б) методических экспериментов

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.

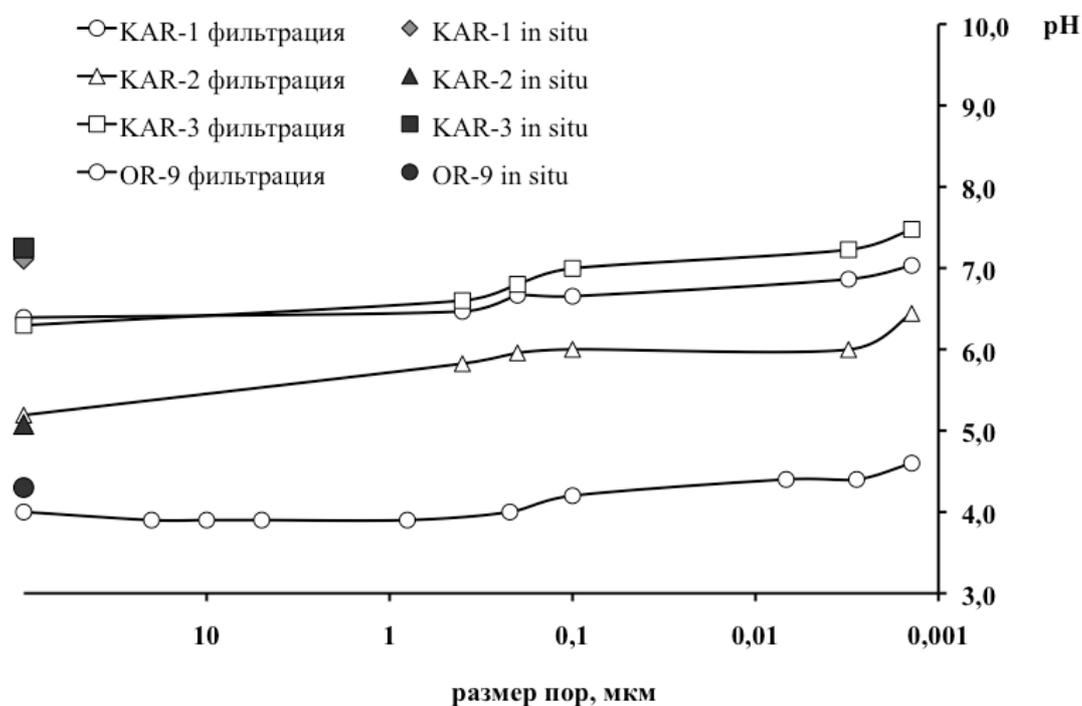


Рис. 23. Значения рН, измеренные в фильтратах и в пробах in-situ.

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 фильтрах и ультрафильтрах, 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.

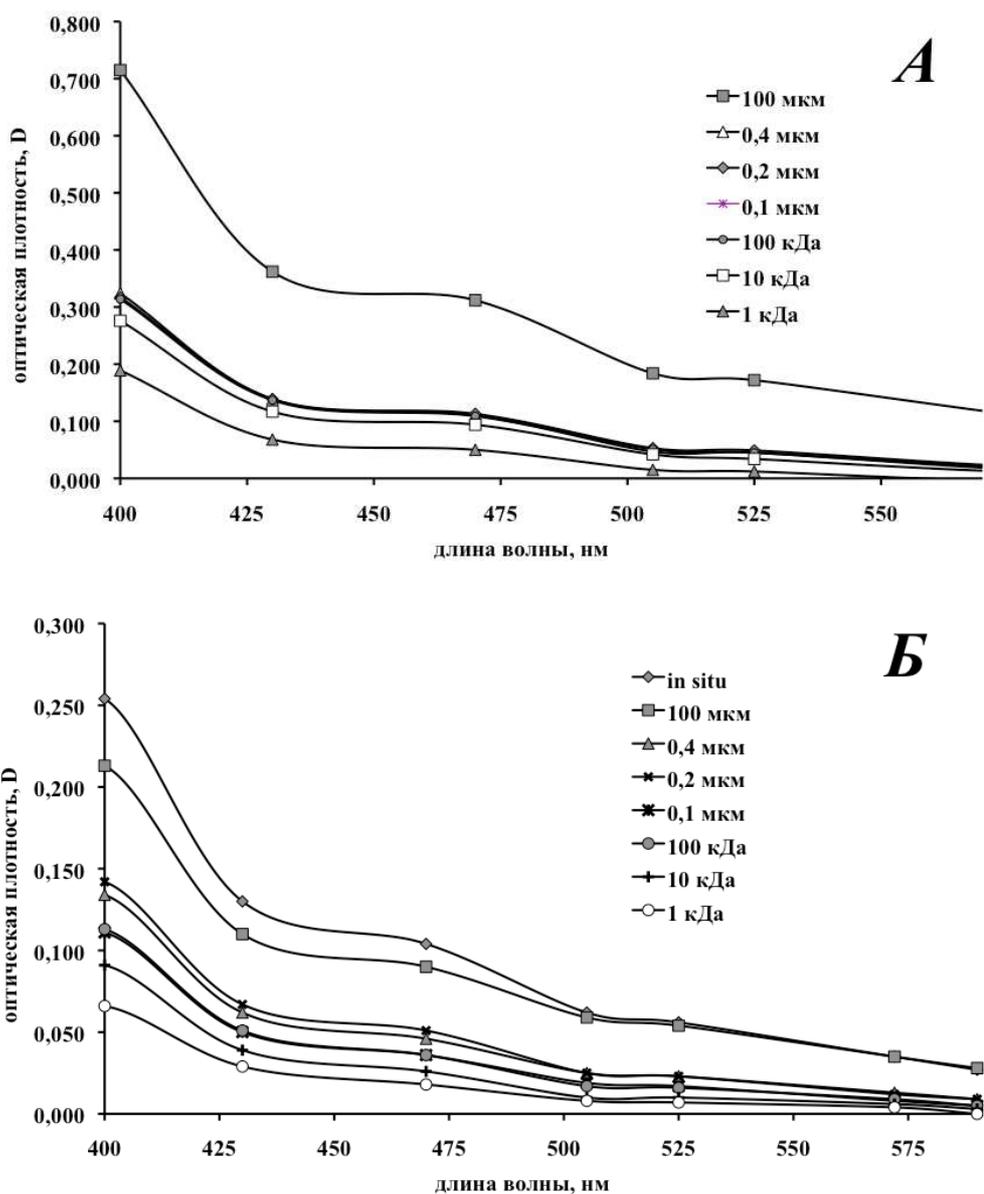


Рис. 24. Распределение спектров поглощения РОВ при каскадной фильтрации (А – устье р. Сеньга, Б – среднее течение р. Палойоки)

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.

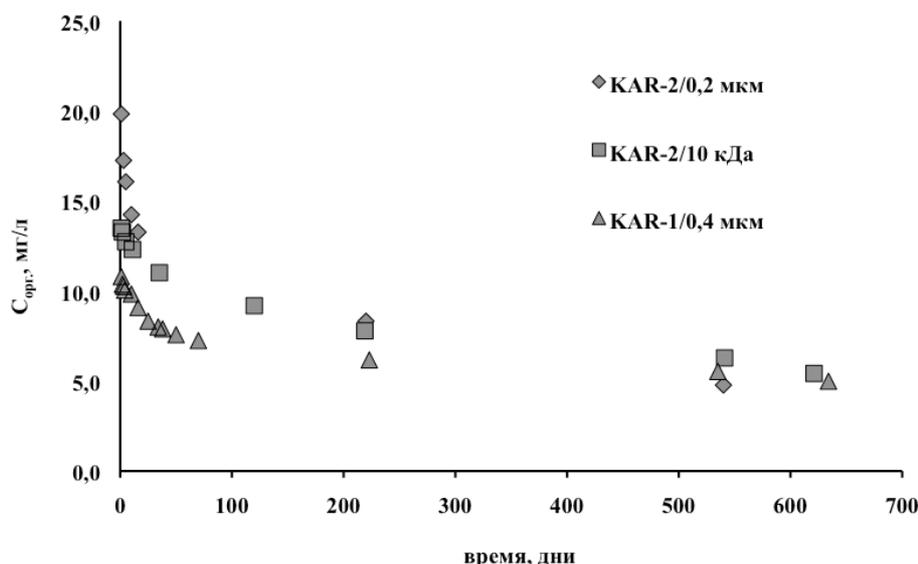


Рис. 25. Уменьшение концентрации растворенного $C_{орг}$ гуминовой природы при стоянии на свете пробы питающего болота и устья р. Палойоки.

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.

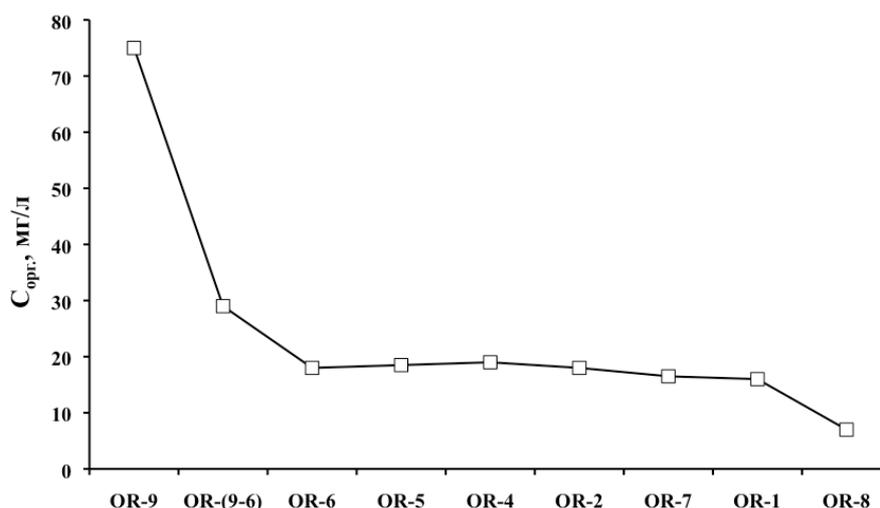


Рис. 26. Распределение содержания $C_{орг.}$ гуминовой природы в воде по профилю ручья Восточный от почвенного раствора верхового болота (OR-9) к депонирующему озеру (OR-8)

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.

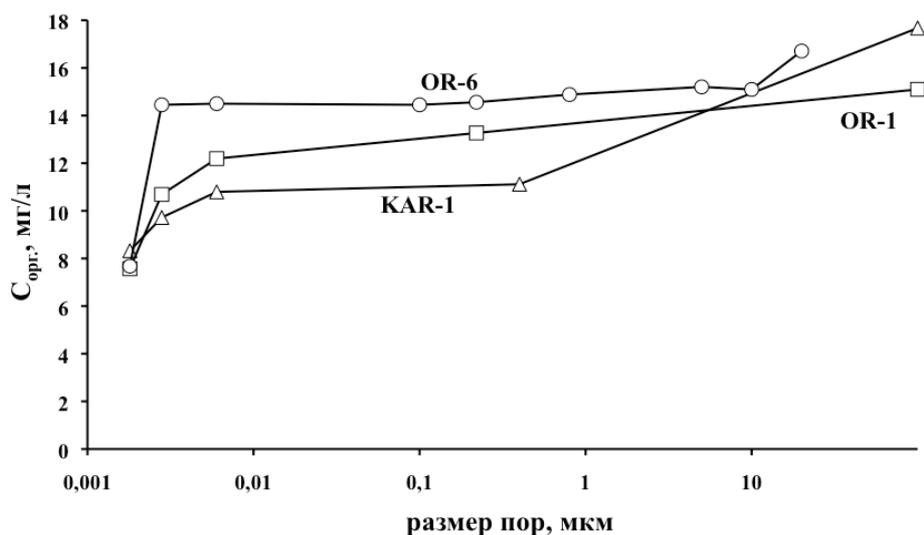


Рис. 27. Распределение $C_{\text{орг.}}$ гуминовой природы по фильтратам проб: KAR-1 – среднее течение р. Палойоки; OR-1 – устье руч. Восточный; OR-6 – верхнее озеро руч. Восточный (2009 г.)

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.

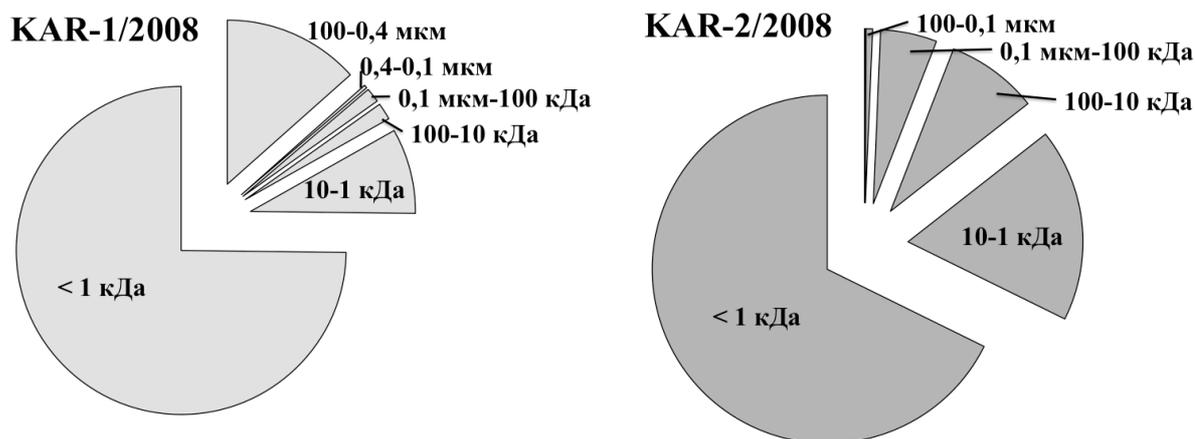


Рис. 28. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям пробы среднего течения (KAR-1) и питающего болота (KAR-2) р. Палойоки

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.

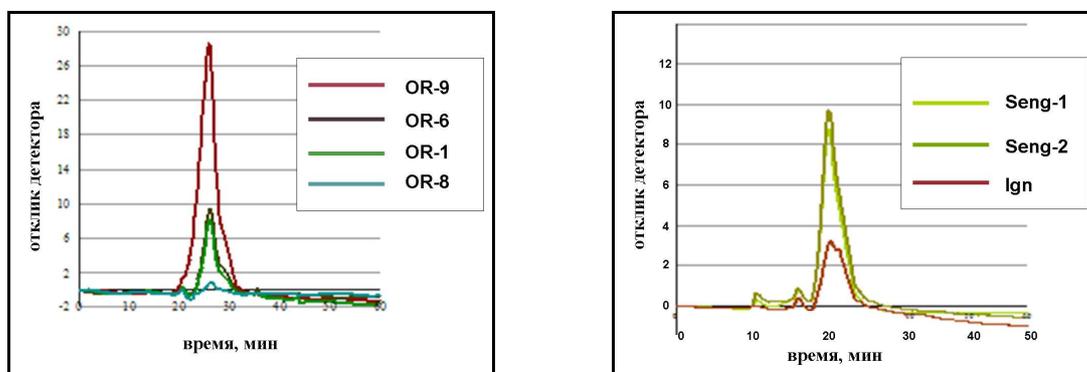


Рис. 29. Распределения средневесовых молекулярных масс, ММ ГК в фильтратах 0,2 мкм для точек пробоотбора вод в Сев. Карелии (слева) и Владимирской Мещёре (справа), определенные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

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.

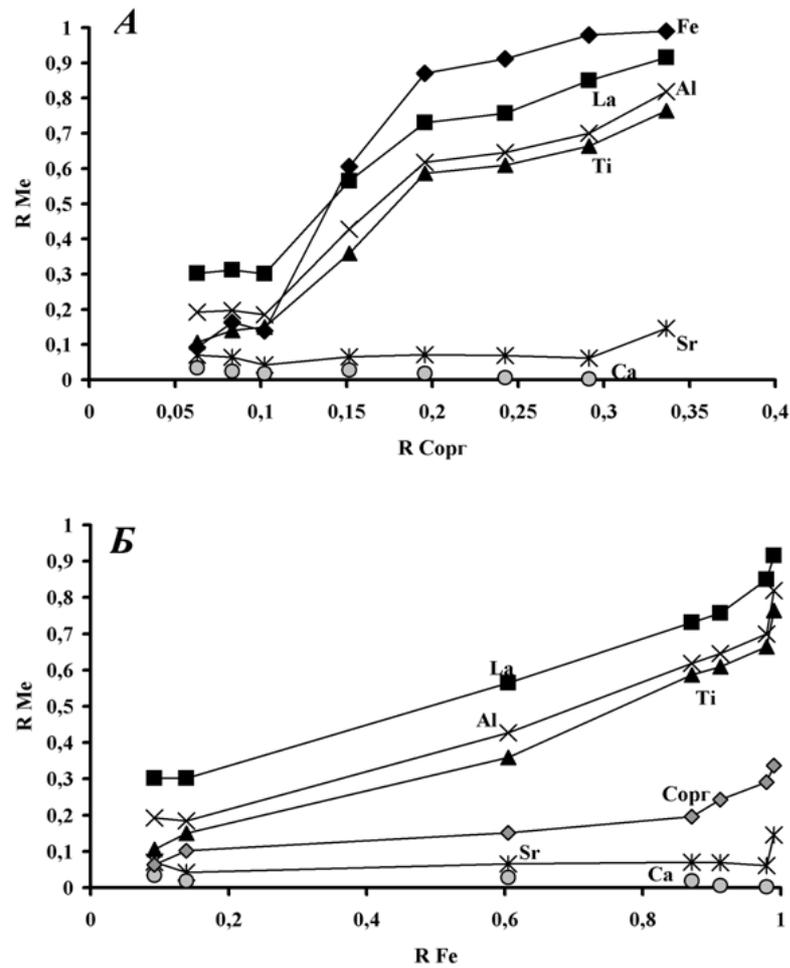


Рис. 30. Парные корреляции коэффициентов интегральной задержки (R) микроэлементов – $C_{орг}$ (А) и Fe (Б) в сериях последовательных фильтратов для среднего течения р. Палойоки

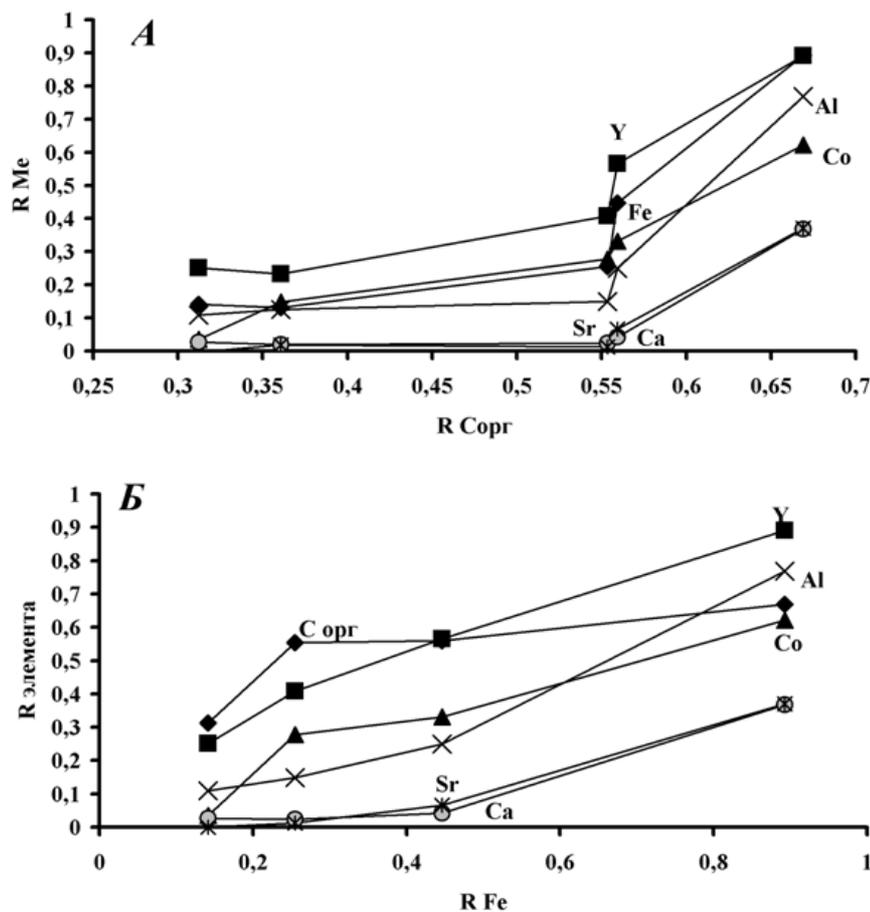


Рис. 31. Парные корреляции коэффициентов интегральной задержки (R) микроэлементов – C_{орг}. (А) и Fe (Б) в сериях последовательных фильтратов для оз. Игнатково

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.

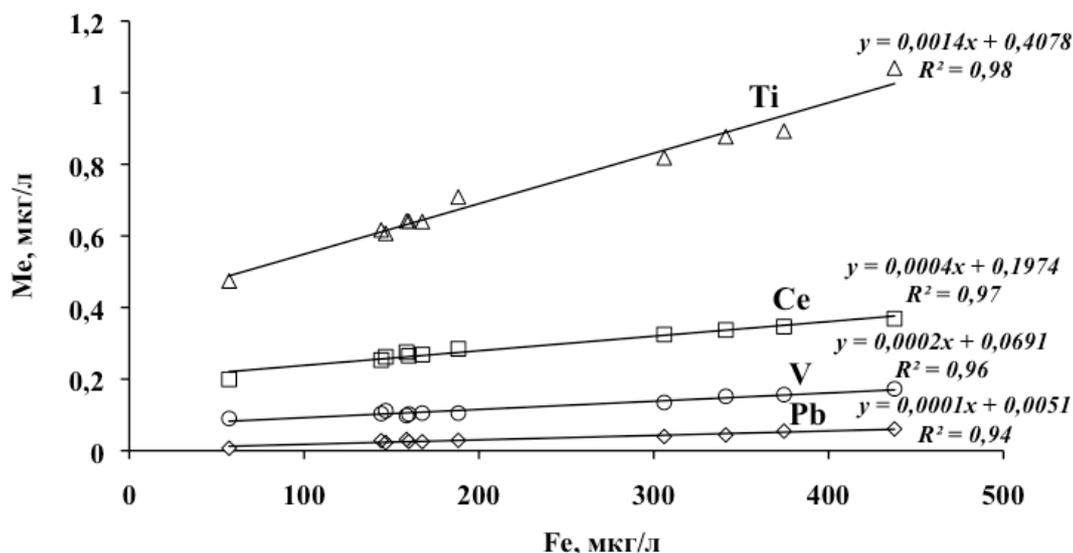


Рис. 32. Скореллированность выведения Pb, Ce, Ti, V с коллоидами гидроксида железа для 11 фильтратов руч. Восточный

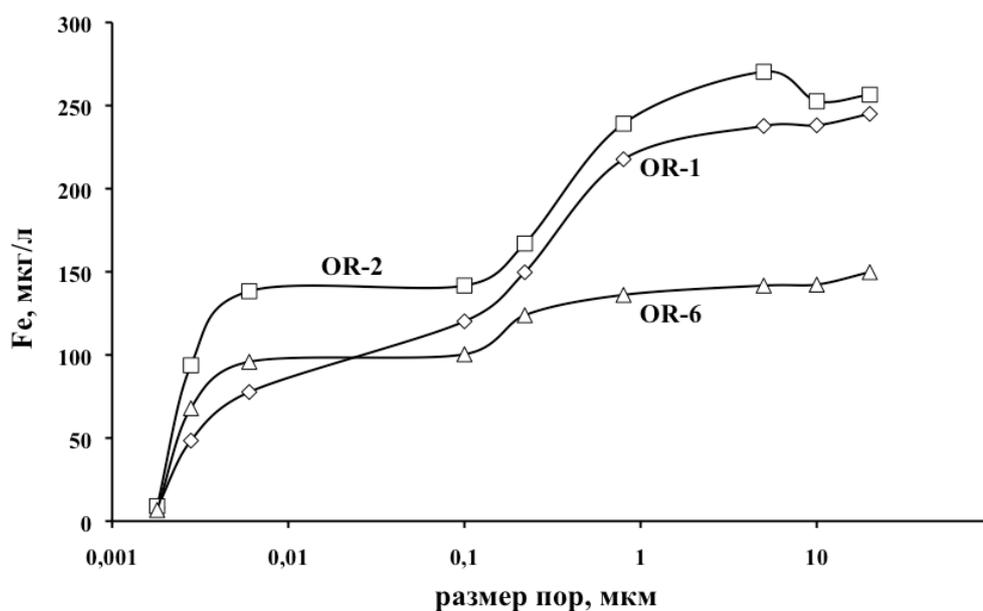


Рис. 33. Распределение железа в фильтрах (OR-1 – устье руч. Восточный, OR-2 – нижнее озеро руч. Восточный, OR-6 – верхнее озеро руч. Восточный)

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.

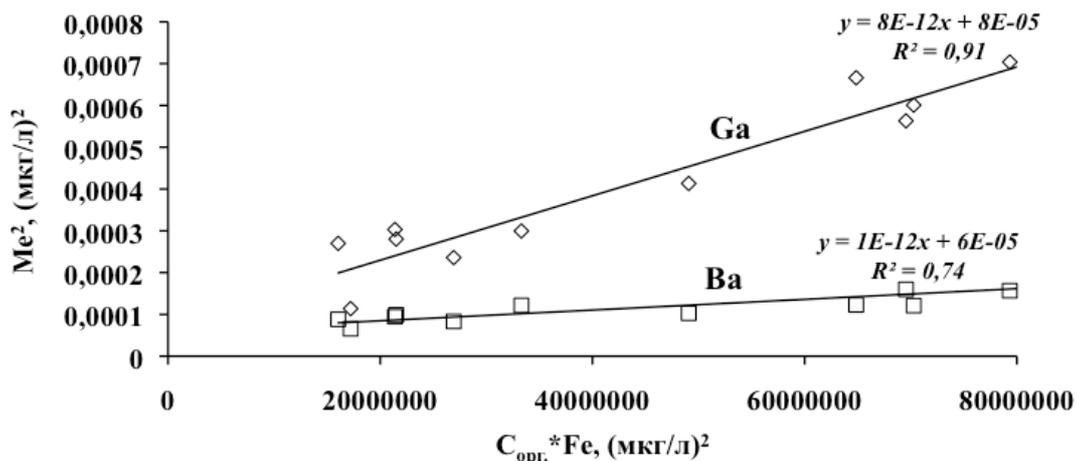


Рис. 34. Скореллированность выведения Ga (C^2) и Ba (C^2) с коллоидами гидроксида железа и РОВ ($C_{\text{Fe}} * C_{\text{Сорг}}$)

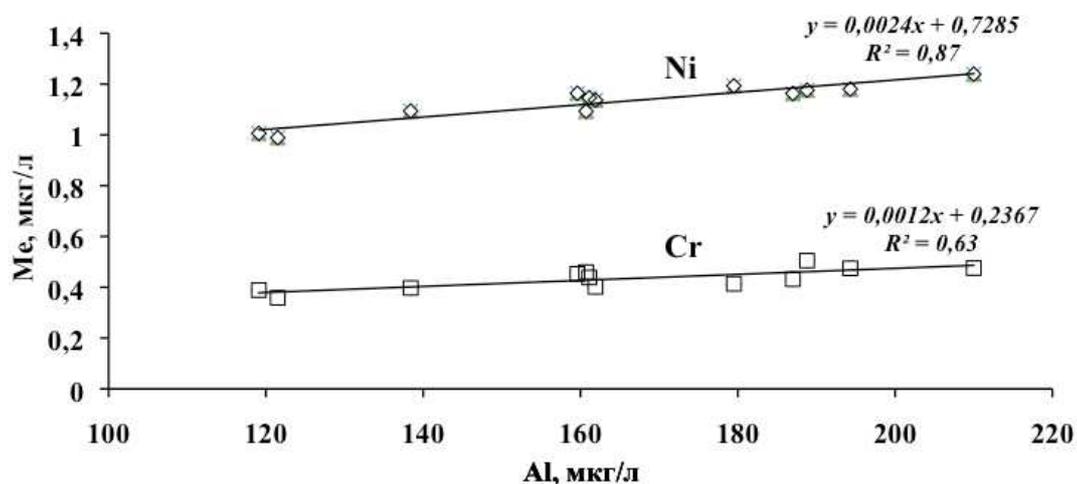


Рис. 35. Парные корреляции выведения между элементами 2 группы

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.

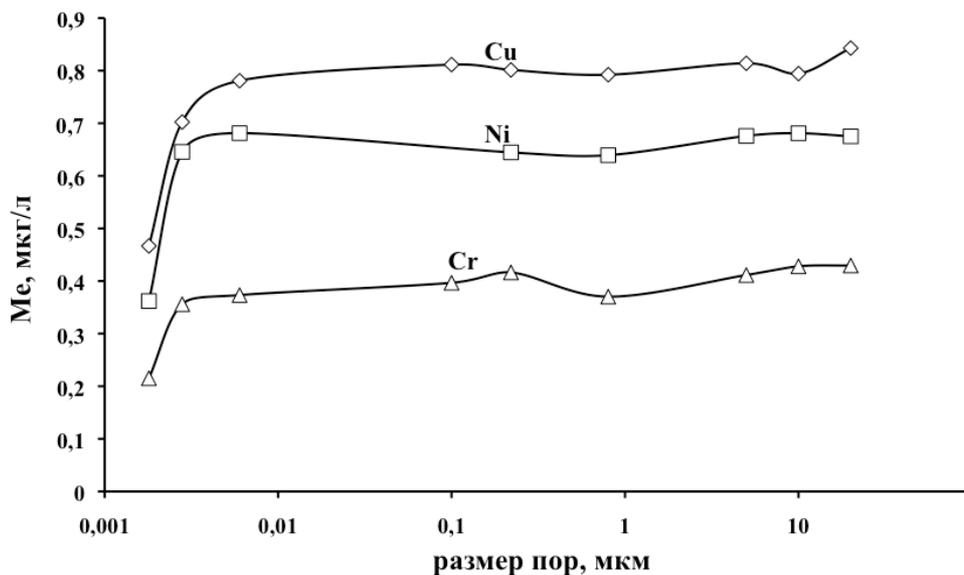


Рис. 36. Распределение Cu, Ni, Cr в фильтратах в устье руч. Восточный

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.

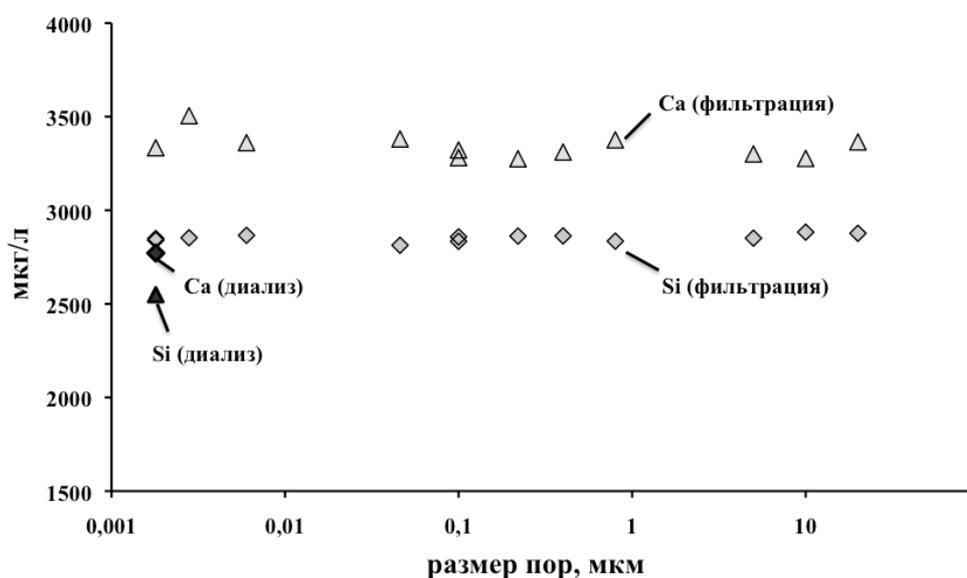


Рис. 37. Распределение Si, Ca в фильтратах в устье руч. Восточный

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.

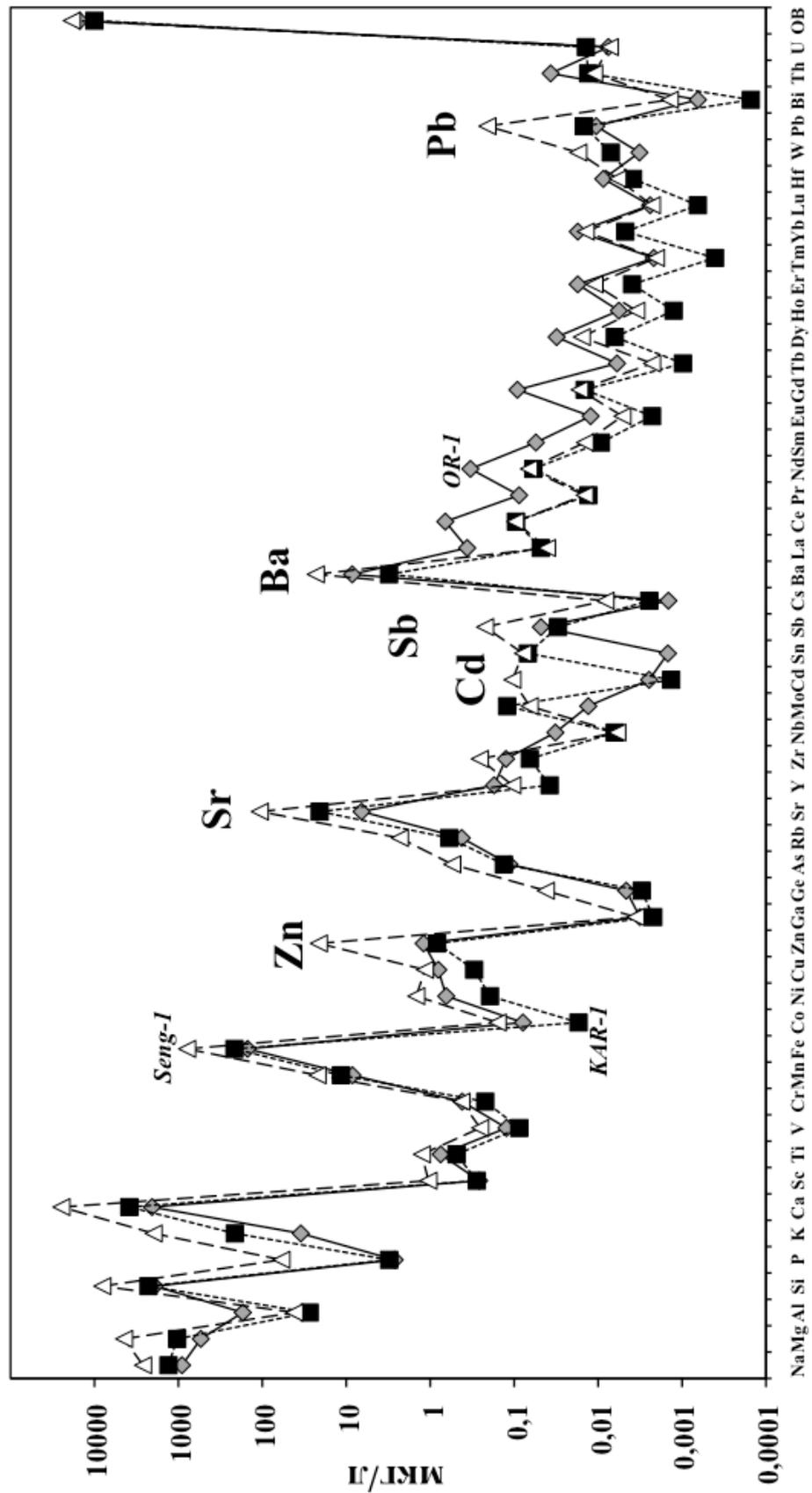


Рис. 38. Спектры содержаний элементов в пробах Сев. Карелии (KAR-1, OR-1) и Владимирской Мещеры (Seng-1)

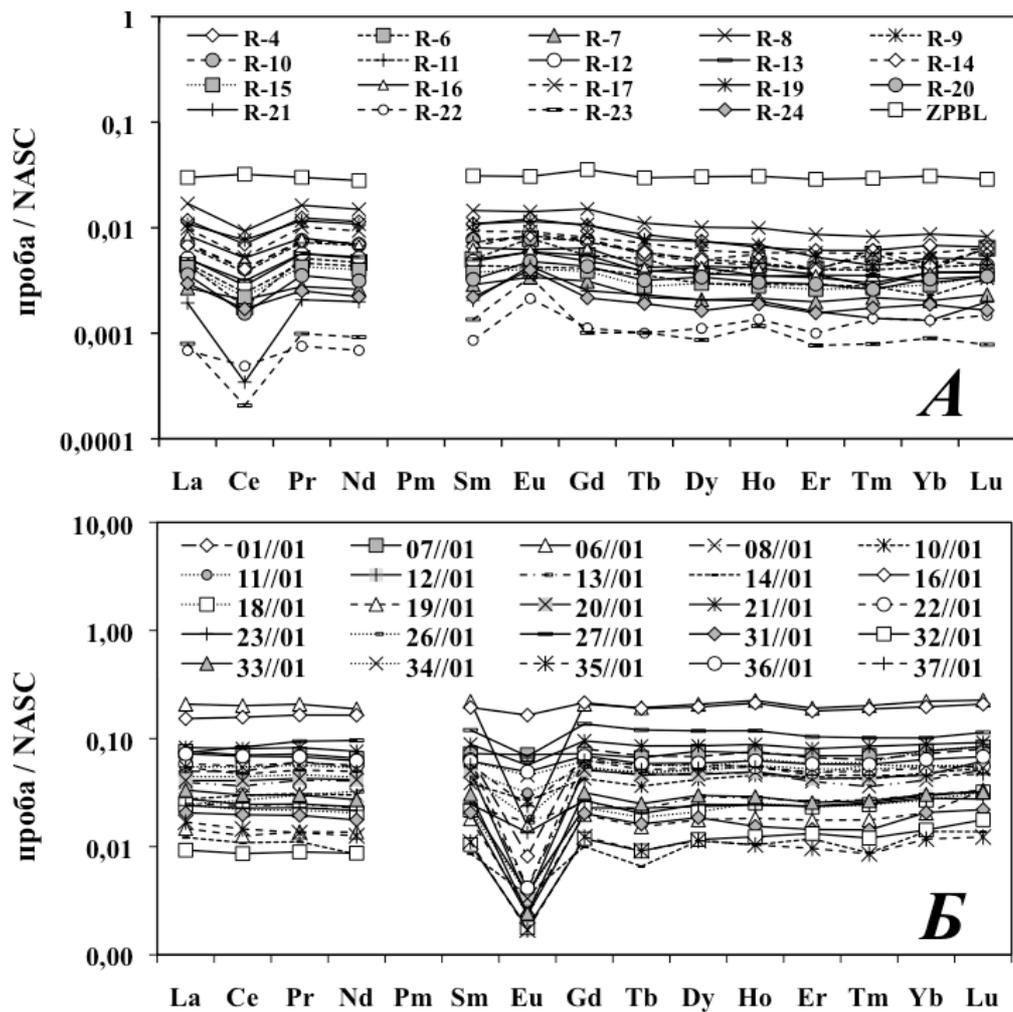


Рис. 39. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ: А) ручьев водосборного бассейна оз. Ципринга; Б) водосборного бассейна р. Клязьмы (Владимирская Мещера)

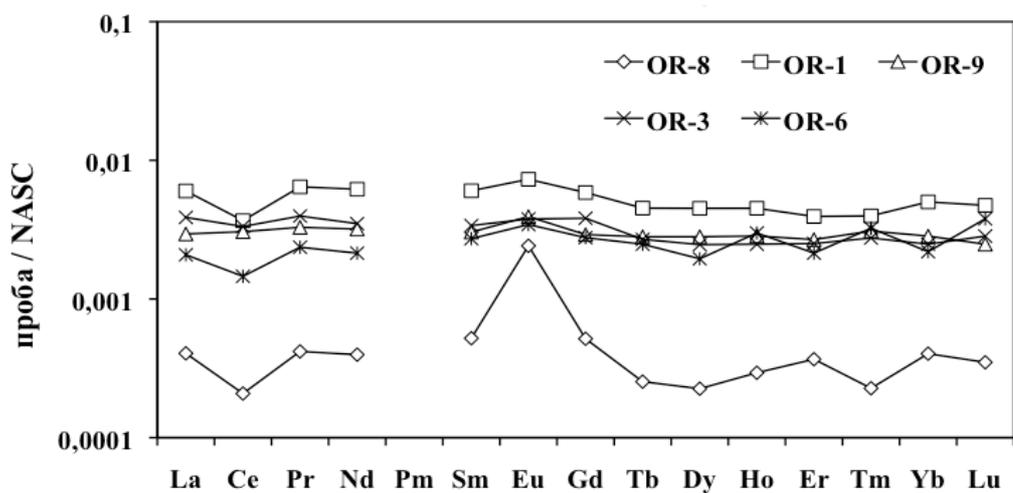


Рис. 40. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора руч. Восточный

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).

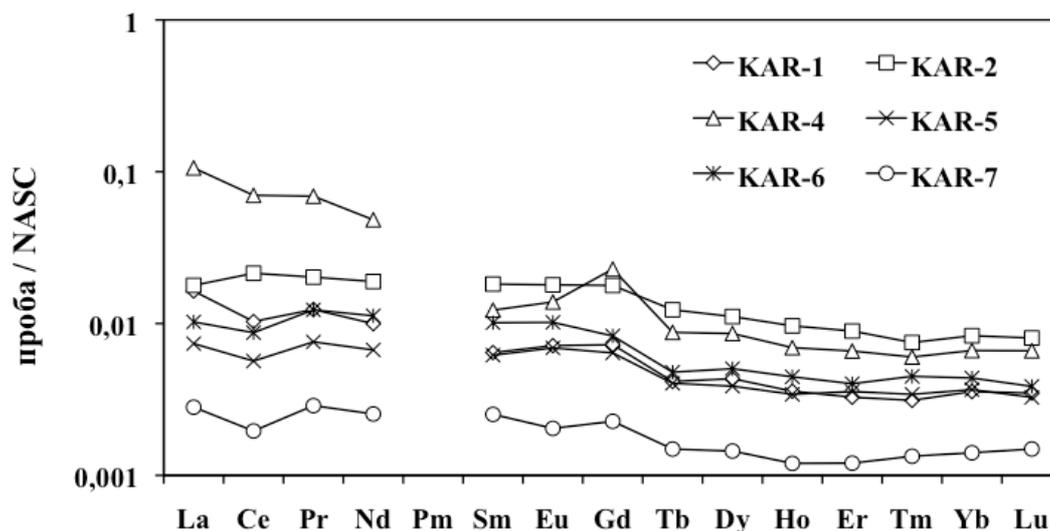


Рис. 41. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора р. Палойоки

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).

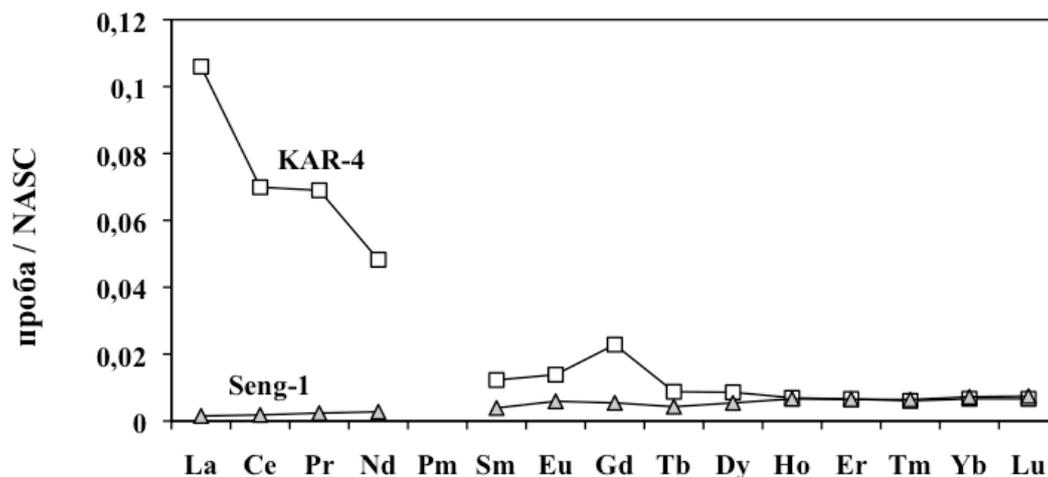


Рис. 42. Сравнение спектров РЗЭ Сев. Карелии (KAR-4) и Владимирской Мещеры (Seng-1)

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.

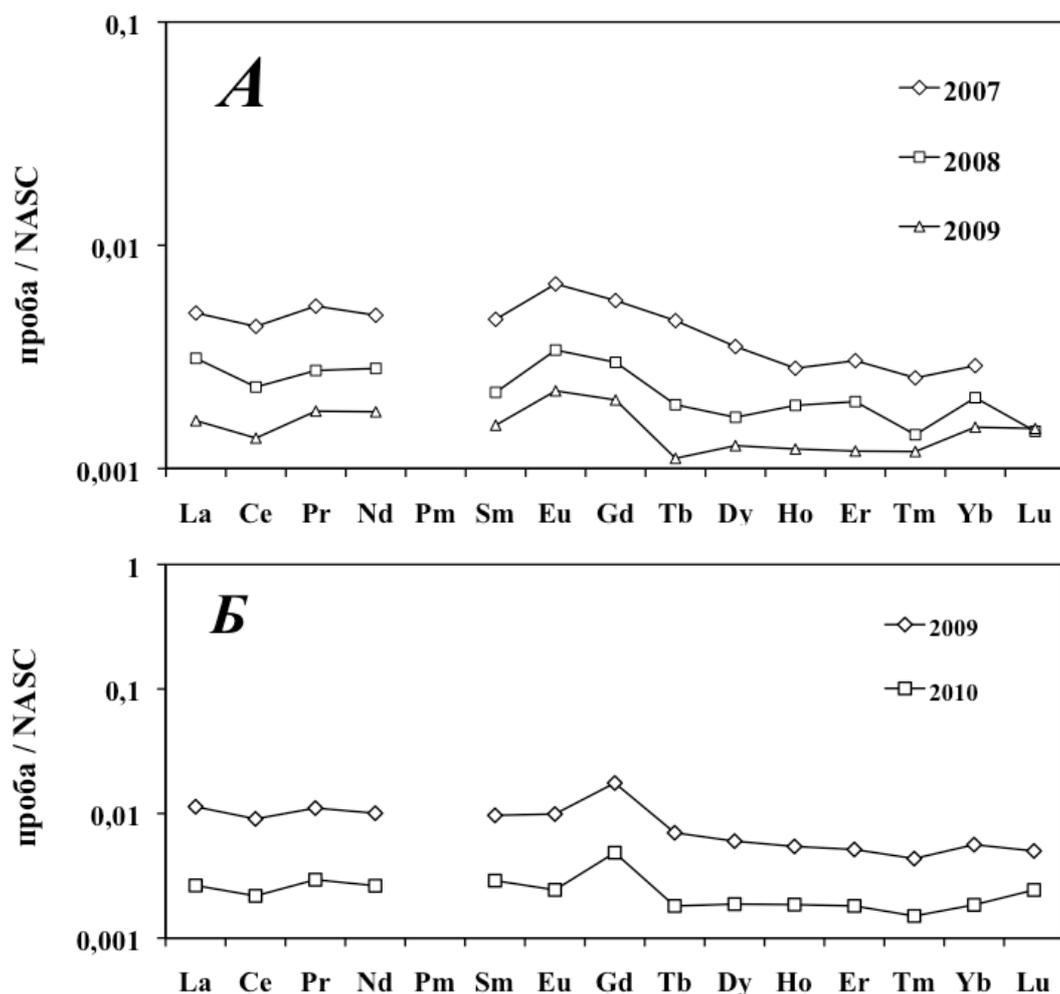


Рис. 43. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора KAR-1 р. Палойоки (А) и OR-1 руч. Восточный (Б) в разные года пробоотбора

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».

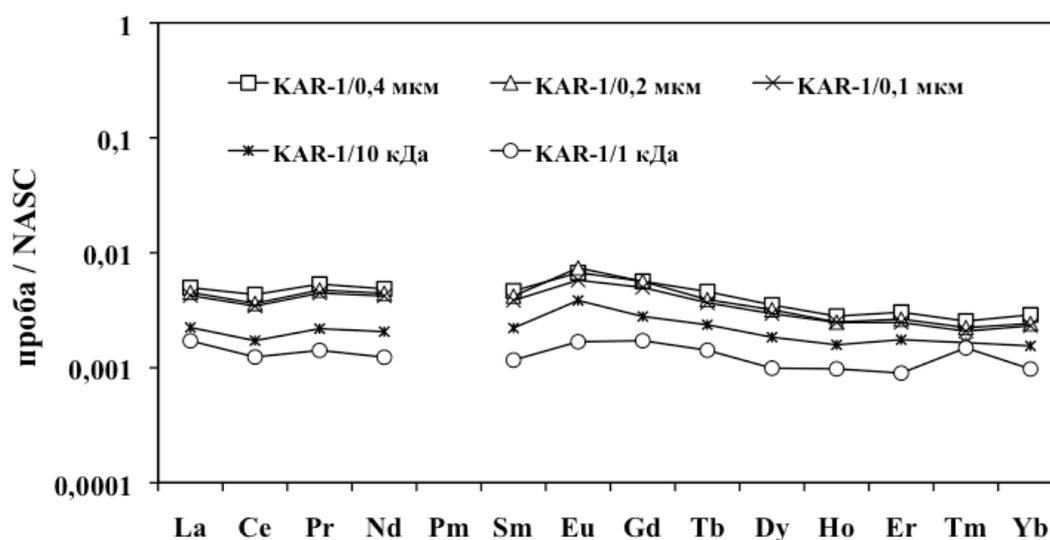


Рис. 44. Нормализованные на станец (NASC) спектры РЗЭ фильтратов среднего течения р. Палойоки

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 атмосфер. 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., Dahlqvist 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 док. 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»: $(C_{\text{после фильтра}} / C_{\text{исх.}}) = 1 - R = \varphi$, 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 |

| | | | | | |
|--------|---|--------------|--------------|--|-----------------|
| 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 кДа | 1 кДа | Д10 | Д1 | 0,4 мкм | 0,2 мкм | 0,1 мкм | 10 кДа | 1 кДа | 0,4 мкм | 0,2 мкм | 0,1 мкм | 10 кДа | 1 кДа |
| 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 |
| 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 Мецёры)*

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 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 Мещёры)*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 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 | 0,8 | < 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 |
| Os | 0,7 | < ПО |
| Ir | 0,2 | < ПО |
| Pt | 0,9 | < ПО |
| Au | 2 | < 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 Мещеры)*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 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 Мецёры)*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 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 Мецёры)*

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 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 I_{gn}/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 Межеры)*

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 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 OR-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 Ign/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.

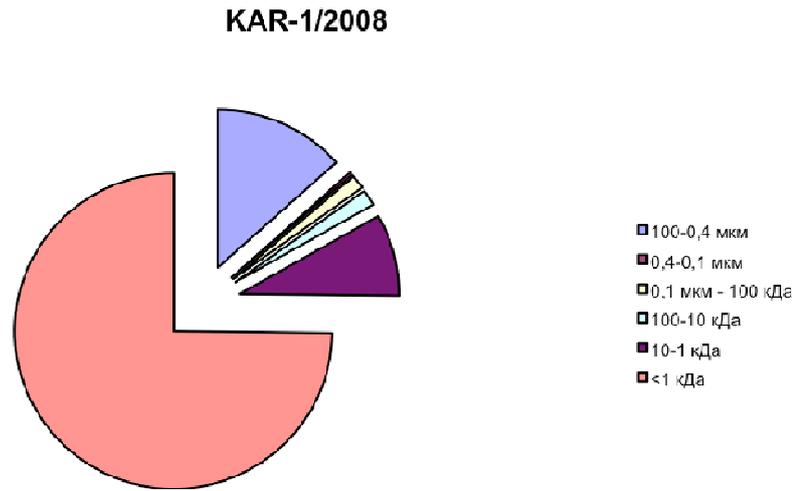


Рис. 1. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-1, пробоотбор 2008 г.

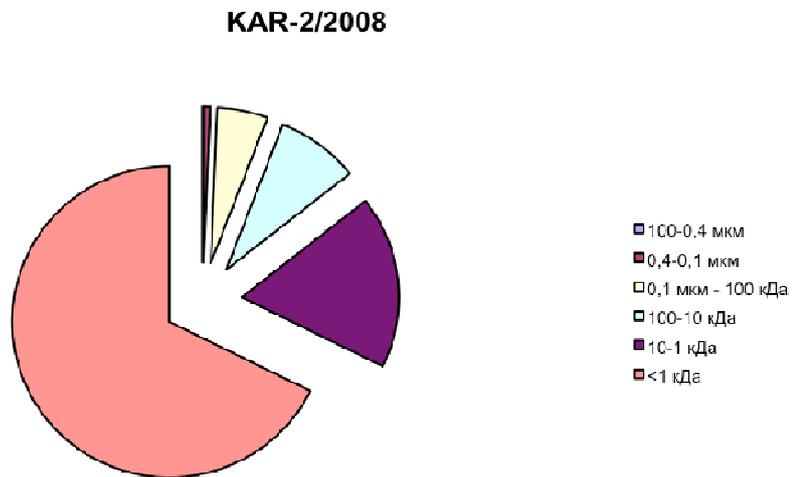


Рис. 2. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-2, пробоотбор 2008 г.

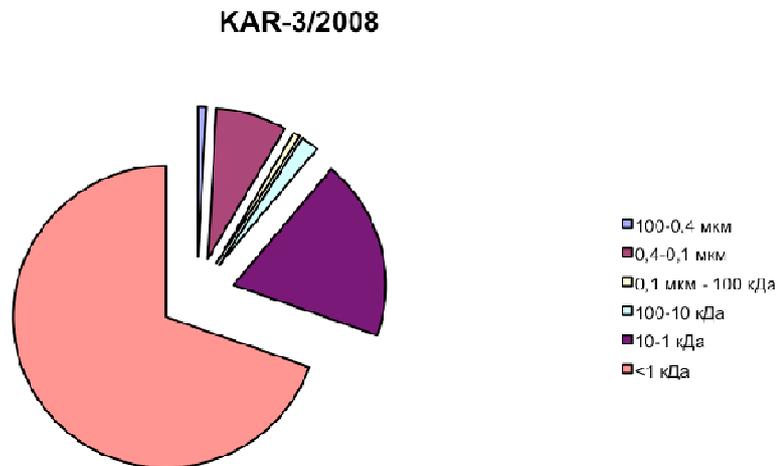


Рис. 3. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-3, пробоотбор 2008 г.

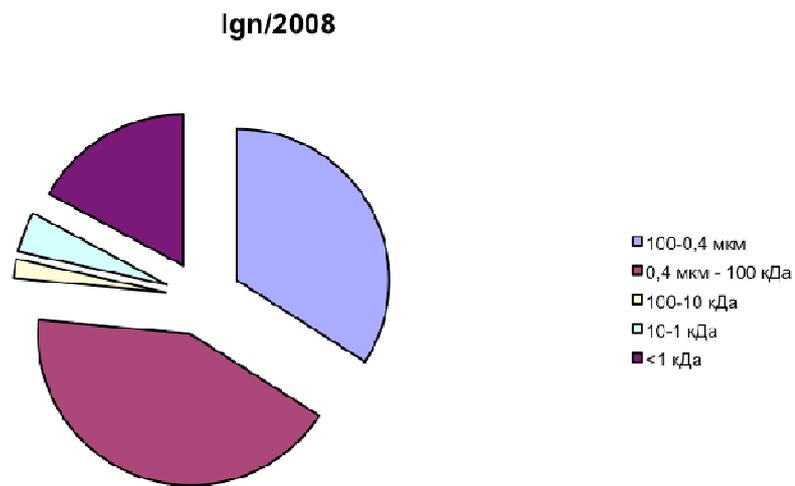


Рис. 4. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе Ign, пробоотбор 2008 г.

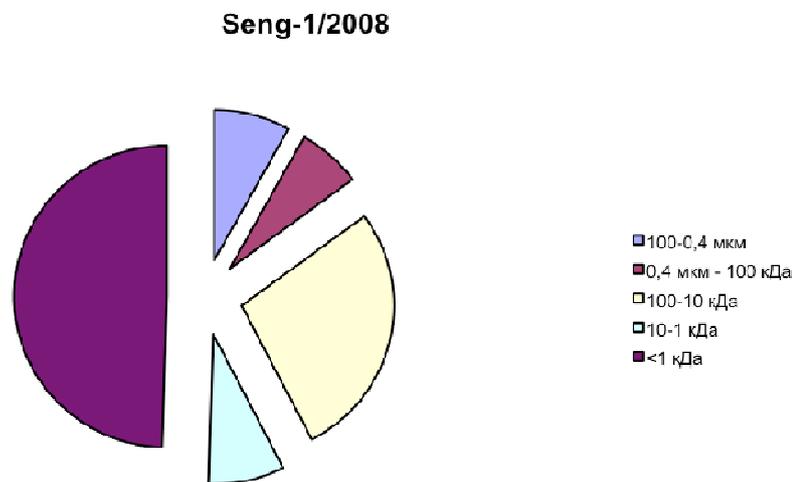


Рис. 5. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе Seng-1, пробоотбор 2008 г.

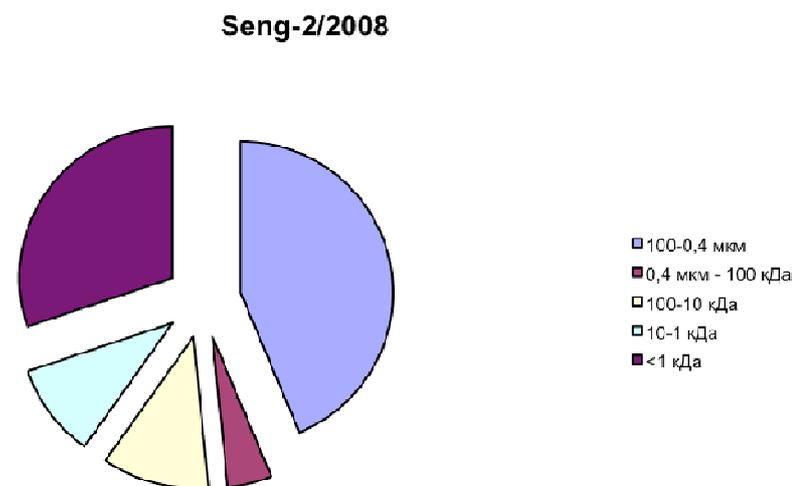


Рис. 6. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе Seng-2, пробоотбор 2008 г.

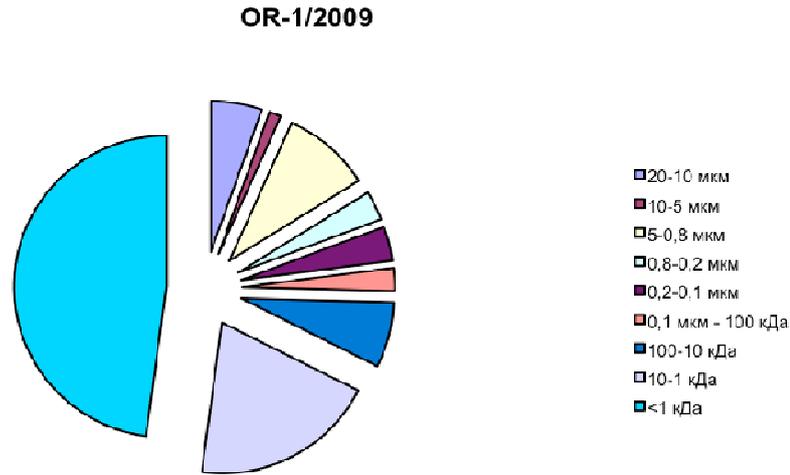


Рис. 7 Распределение $C_{\text{орг.}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-1, пробоотбор 2009 г.

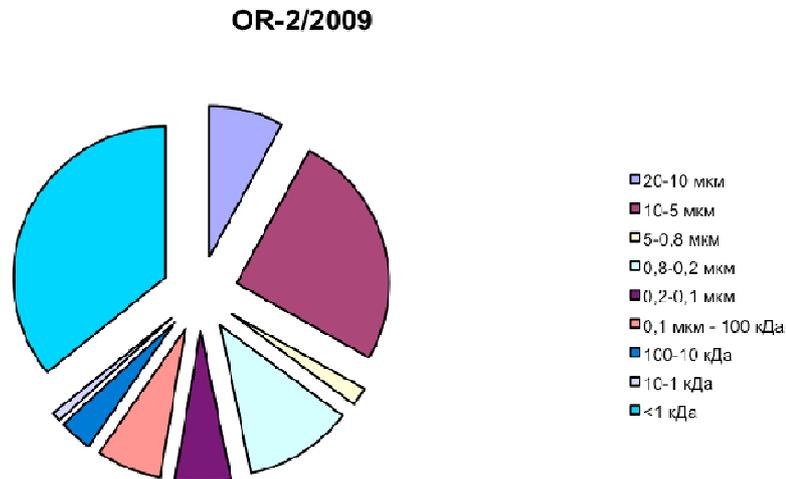


Рис. 8 Распределение $C_{\text{орг.}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-2, пробоотбор 2009 г.

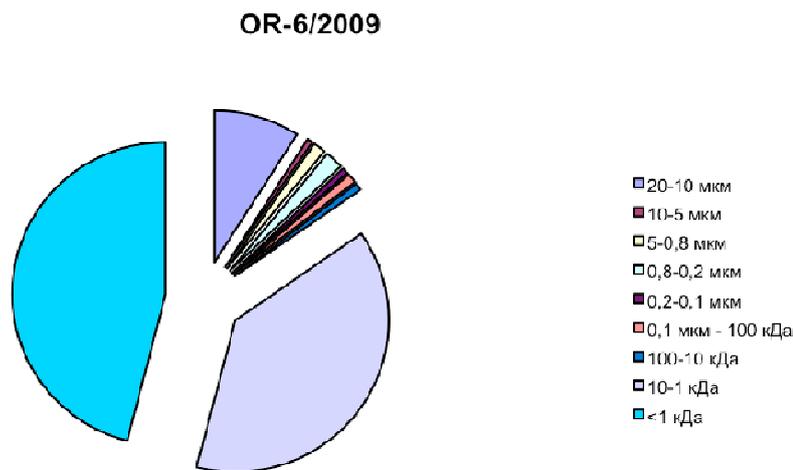


Рис. 9. Распределение $C_{\text{орг.}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-6, пробоотбор 2009 г.

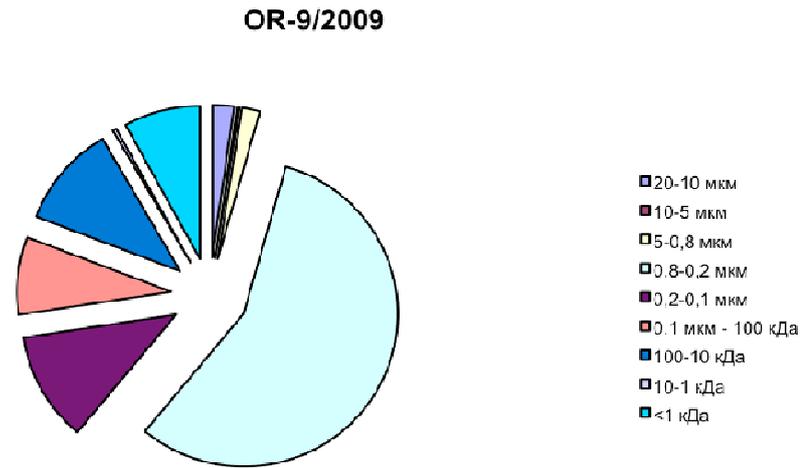


Рис. 10. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе OR-9, пробоотбор 2009 г.

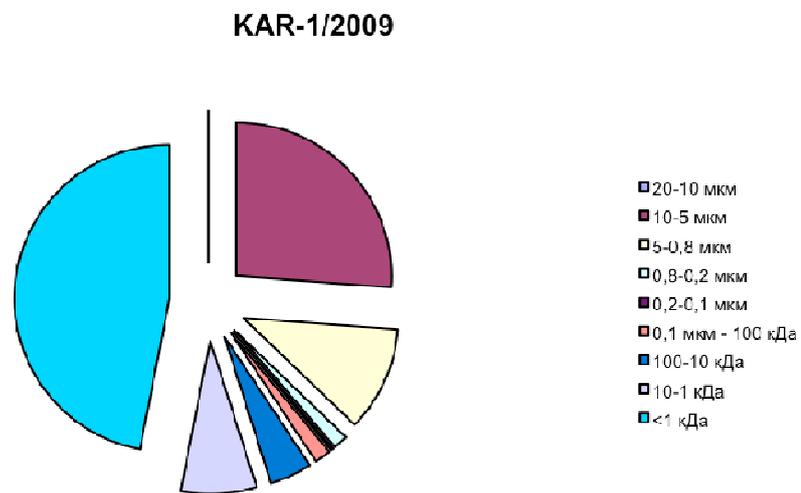


Рис. 11. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе KAR-1, пробоотбор 2009 г.

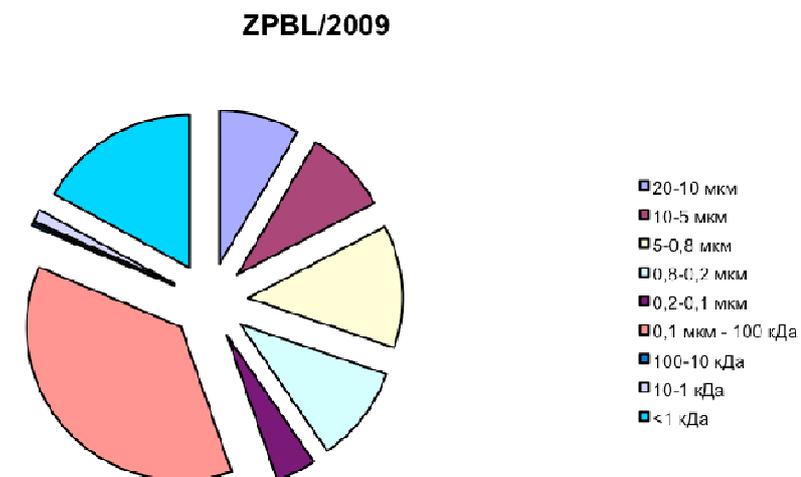


Рис. 12. Распределение $C_{\text{орг}}$ по выделенным фракциям в пробе ZPBL, пробоотбор 2009 г.

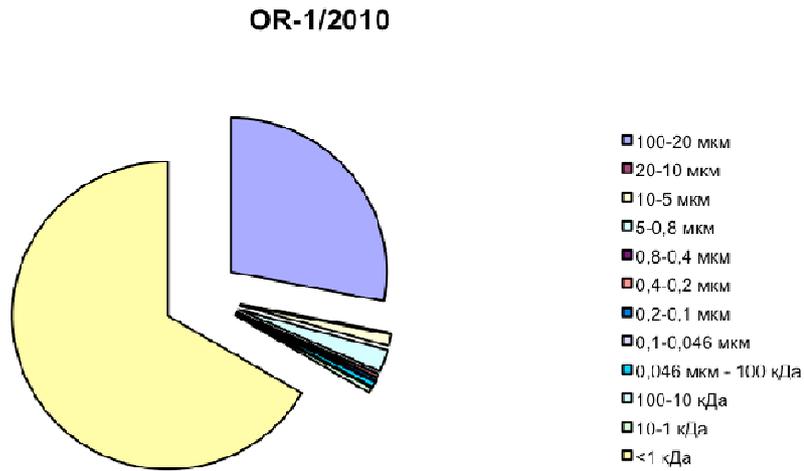


Рис. 13. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-1, пробоотбор 2010 г.

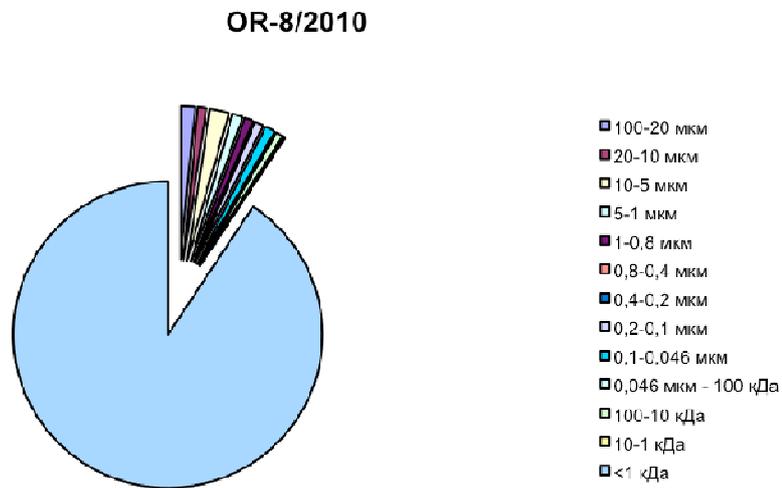


Рис. 14. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-8, пробоотбор 2010 г.

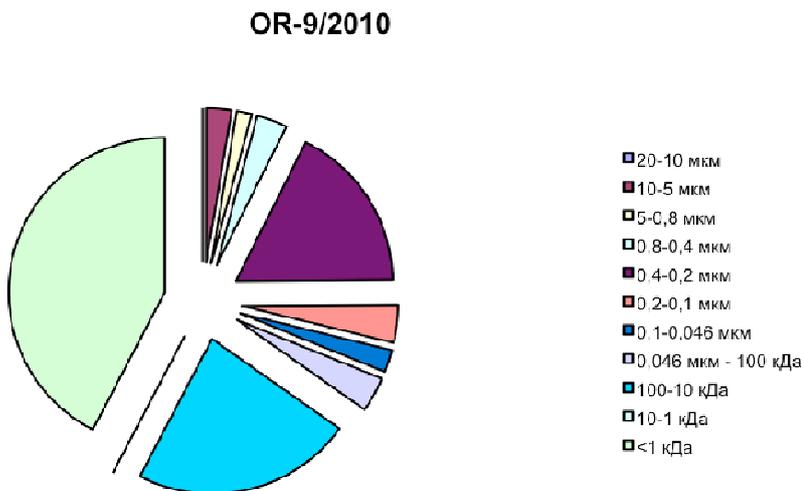


Рис. 15. Распределение $C_{орг}$ по выделенным фракциям в пробе OR-9, пробоотбор 2010 г.