

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре геохимии геологического факультета Московского государственного университета им.М.В. Ломоносова и в Лаборатории Géosciences Environnement Toulouse (GET), UMR 5563 CNRS, Тулуза, Франция

Научные руководители: кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Алёхин Юрий Викторович

профессор университета Поля Сабатье
(Тулуза, Франция)
Виерс Жером

Официальные оппоненты: профессор,
доктор геолого-минералогических наук
Савенко Виталий Савельевич

кандидат биологических наук
Дёмин Владимир Владимирович

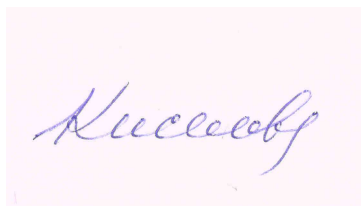
Ведущая организация: Институт экспериментальной минералогии
РАН, г. Черноголовка

Защита состоится 14 октября 2011 г. в 14³⁰ часов в аудитории 415 на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, МГУ, корпус «А», геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (корпус «А», 6 этаж).

Автореферат разослан 19 августа 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геол.-мин. наук



Киселева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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) 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, а также 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 пор 100 мкм – 14 Å 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 Fe(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 Мещеры 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 опробывания 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-ХШ, 1959 г., составленная ВСЕГЕИ; геологическая карта

дочетвертичных отложений Владимирской области масштаба 1:500000, 1998 г., составители Е.С.Артемова 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.

Основные защищаемые положения.

1. Развитый и детализированный метод каскадной фильтрации позволяет изучать молекулярно-массовое распределение ОВ 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 ОВ 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 ОВ и коллоидами гидроксида железа выделены 4 группы: 1) элементы, адсорбционно связанные с коллоидами гидроксидов железа; 2) микроэлементы, образующие высокомолекулярные комплексы вместе с железорганическими; 3) элементы, закомплексованные с низкомолекулярным гуминовым ОВ; 4) простые комплексы с ОВ 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.

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-российского 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. Boucayrand, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обосновывается актуальность проблемы, сформулированы цель и основные задачи исследования, а также способы их решения.

ГЛАВА 1. Современное состояние проблемы

В первой главе излагаются общие представления об органическом веществе в водной среде (Hertkorn et al., 2002; Robards et al., 1994), его классификации (Malcolm, 1990; Орлов, 1992), также представлены разделы, описывающие образование гуминовых веществ (Buffle, 1990; Wu et al., 2002; Cuthberg, Giorgio, 1992), их элементный состав, принцип строения (Кононова, 1951, 1963; Александрова и др., 1970, 1980; Орлов, 1974, 1979, 1990; Лиштван и др., 1976; Flaig et al., 1975; Schnitzer, 1978; Peuravuori et al., 1999). Рассмотрено поведение тяжелых металлов в природных водах, факторы, влияющие на их миграцию (В.В. Добровольский, 2004; Линник, Зубко, 2007). Подробно описаны вопросы о взаимодействии ионов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами, об устойчивости металл-гумусовых комплексов и факторах деструкции гумусового вещества (Schnitzer, Skinner, 1965; Vinkler et al., 1976; Goodman, Cheshire, 1976; Stevenson, 1977; Adhicari et al., 1972; Орлов и др., 1977, 1988; Соколова, 2003). Из методов исследования гуминового вещества

наиболее подробно описаны используемые нами методы мембранной фильтрации и ультрафильтрации и диализ (Burba, Shkinev, Spivakov, 1995; Tipping et al., 1988; Truitt, Weber, 1982; Backes, Tipping, 1987; Shin et al., 1996; Vasyukova et al., 2010; Pokrovsky et al., 2005; Алехин и др., 2010, 2011; Брок, 1987; Tanizaki et al., 1985; Aster et al., 1996; Rocha et al., 2000). Также дана общая характеристика мембран, применяемых нами при каскадной и дробной фильтрации.

ГЛАВА 2. Характеристика районов исследования

Для решения поставленных задач было выбрано два района исследования: Северная Карелия и Владимирская Мещёра. В Северной Карелии объектами исследования были питающие болота и водотоки первичной гидрографической сети, включая средние течения и устья ручьев и рек, проточные и депонирующие озера, а также почвенные растворы водосборных бассейнов реки Палойоки (рис. 1 А), ручья Восточный (рис. 1 В) и озера Ципринги (рис. 1 Г). В Центральной части России объекты исследования находятся в пределах водосборного бассейна реки Клязьмы (р. Сеньга, рис. 1 Б).

В главе приводятся краткие физико-географические и геологические характеристики исследуемых регионов, важные для анализа гидрохимических особенностей речного стока. Для двух районов наблюдается 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 в отношении поглощения микроэлементов и болотным. Близкие среднегодовые температуры и сезонные влажности, подверженные сходным вариациям закладывают основу для исследования тонких различий в особенностях совместной миграции органического вещества, коллоидов гидроксидов железа и растворенных форм отдельных элементов, связанных с гидрологическими режимами и климатическими особенностями севера и юга бореальной зоны.

ГЛАВА 3. Методика исследования

Главным способом решения задачи являлся отбор проб исходно большого объема (до 50-100 л), с использованием непосредственно в полевых условиях в полевой лаборатории 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 с накоплением и разделением органического вещества, грубой взвеси и тонких коллоидов на различных видах фильтров, как двухслойных мембранных, так и ядерных (трековых), а также диализа как *in-situ*, так и в лабораторных полевых условиях (рис. 2).

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 – по цветности, спектрофотометрически, определение

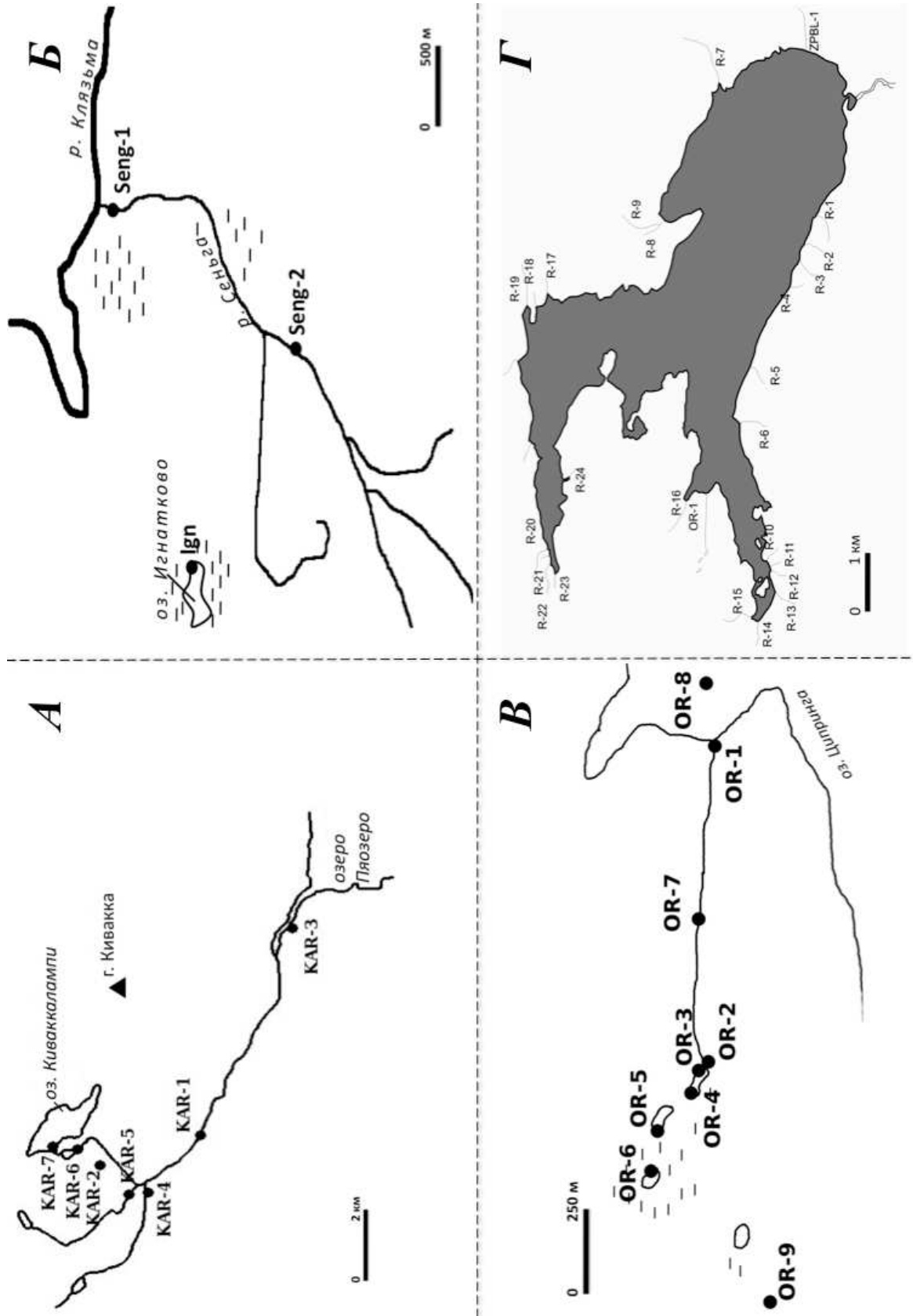


Рис. 1. Схема пробоотбора в водосборных бассейнах: А) р. Палойоки; В) р. Сеньга; Г) оз. Восточный; Д) оз. Ципринга

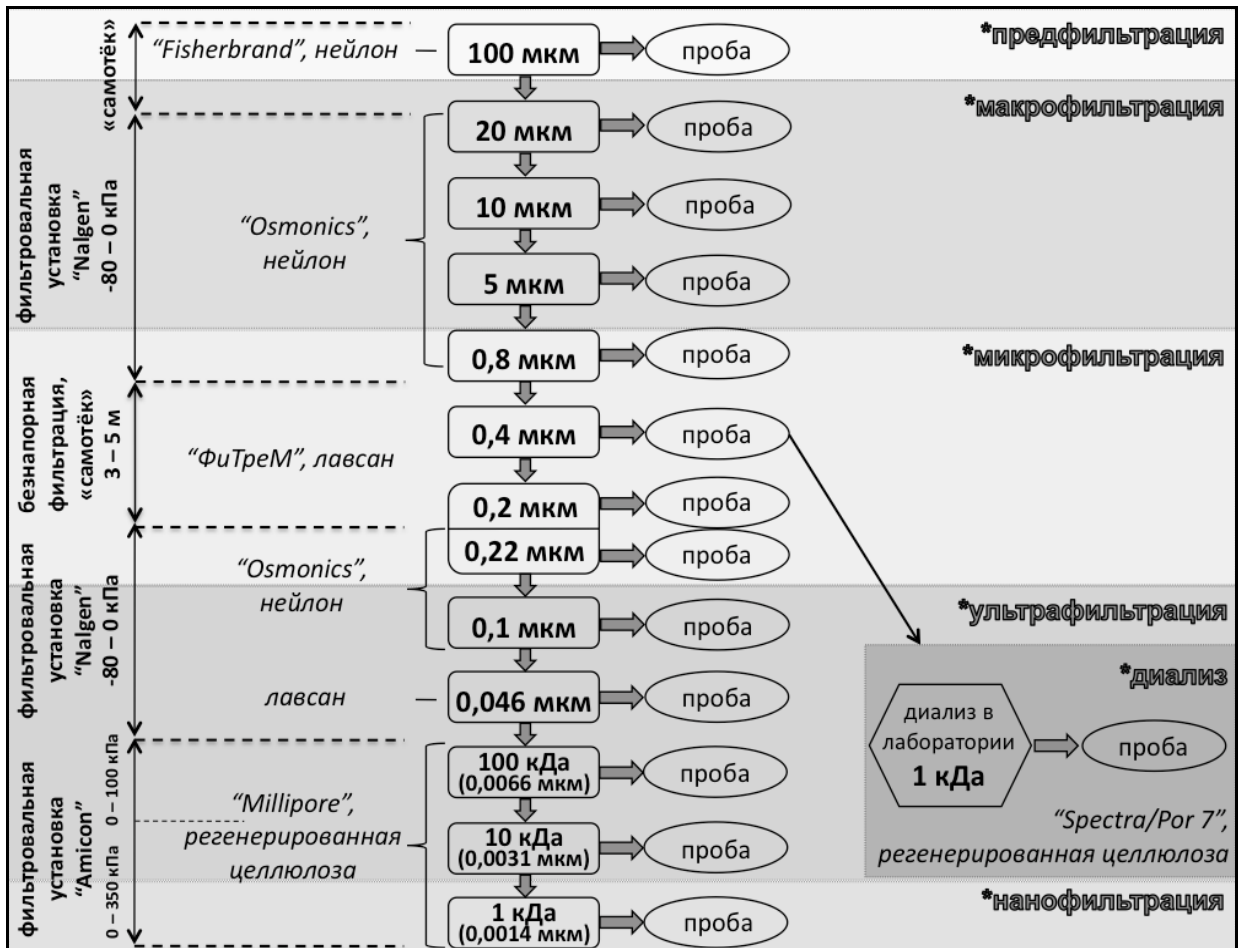


Рис. 2. Общая схема каскадной фильтрации с указанием условий, типов фильтров и установок для фильтрации (в зависимости от решаемых задач некоторые ступени каскадной фильтрации могли быть пропущены)

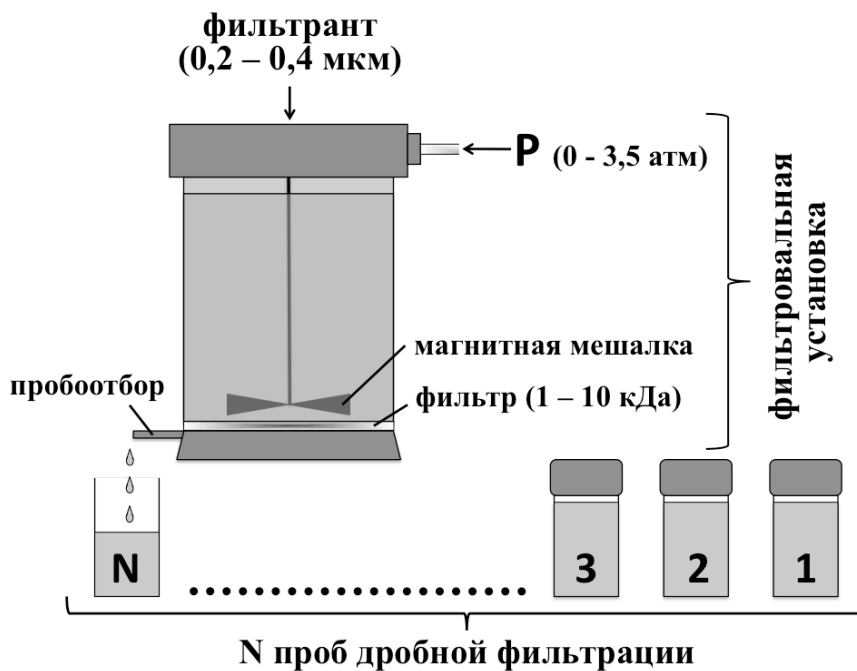


Рис. 3. Общая схема организации методических экспериментов с последующим анализом фильтратов

содержаний макроанионов, а также измерение алифатических низкомолекулярных ОВ методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором на хроматографе и содержаний ароматических ОВ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектором со сменной длиной волны.

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 валового солевого содержания 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.

Создан новый способ контроля степени закомплексованности микроэлементов с ОВ природных вод методом возмущения стационарного состояния (эксперимент I и II). Он заключался в дробном фильтровании природных вод с использованием обратноосмотических мембран (10 и 1 кДа) и последующим анализом серии последовательных фильтратов на микроэлементный состав и содержание $\text{C}_{\text{орг.}}$ (рис. 3). 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.

Поставлена серия методических экспериментов по выбору оптимального для наших задач режима фильтрования при использовании обратноосмотических мембран, по механизму аналогичная методу возмущения

стационарного состояния (рис. 3). Эксперименты (III серия) заключались в фильтровании через фильтр 10 кДа раствора OR-6/0,2 мкм. Отбор проб производился каждые 30 мл (всего 18-20 проб каждого эксперимента). Эксперименты внутри методической серии различались положением двухслойных мембран, условиями перемешивания и максимальным приложенным давлением: 1) без перемешивания, фильтр правильно, $P=3,5$ атм.; 2) без перемешивания, фильтр перевернут, $P=0,5$ атм.; 3) с перемешиванием, фильтр перевернут, $P=0,5$ атм.; 4) с перемешиванием, фильтр правильно, $P=3,5$ атм.; 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.

ГЛАВА 4. Полученные результаты и их обсуждение

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

В речном стоке долю крупных молекулярных ассоциатов органического вещества гуминовой природы практически не удастся изучить традиционными методами, аналогичными ВЭЖХ, из-за их малой термодинамической устойчивости. При изучении их вклада в молекулярно-массовом распределении метод каскадной фильтрации обладает несомненными преимуществами. Это может быть понято на основе термодинамического описания их относительной устойчивости при процессах полимеризации. На примере органических комплексов с большим числом ассоциированных молекул И. Пригожиным (Пригожин, Дефэй, 1966) 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 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 фильтрах болотных вод и водотоках первичной гидрографической сети. Наши расчеты констант последовательной полимеризации гуминовых кислот выполнены из условия, что кинетическая устойчивость наиболее крупных ассоциатов 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 1 - 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. 4). Использование результатов каскадной фильтрации и ВЭЖХ позволяет уточнить фрактограммы в отношении относительных количеств, доминирующих первых ассоциатов (мономеры, димеры, тримеры), согласовать константы ассоциации для них, которые, однако, не могут превышать ($\lg K_n$) величин 5,5. Малые энергии связывания определяют стохастичность, подверженность массовой доли крупных ассоциатов флуктуациям гидродинамических условий и температуры при абсолютном доминировании мольных (но не весовых!) количеств в растворах именно фульвокислот с массой 500-1500 Да. Энергии образования таких молекул из элементов в 500-600 раз больше, чем энергия ассоциативной 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.

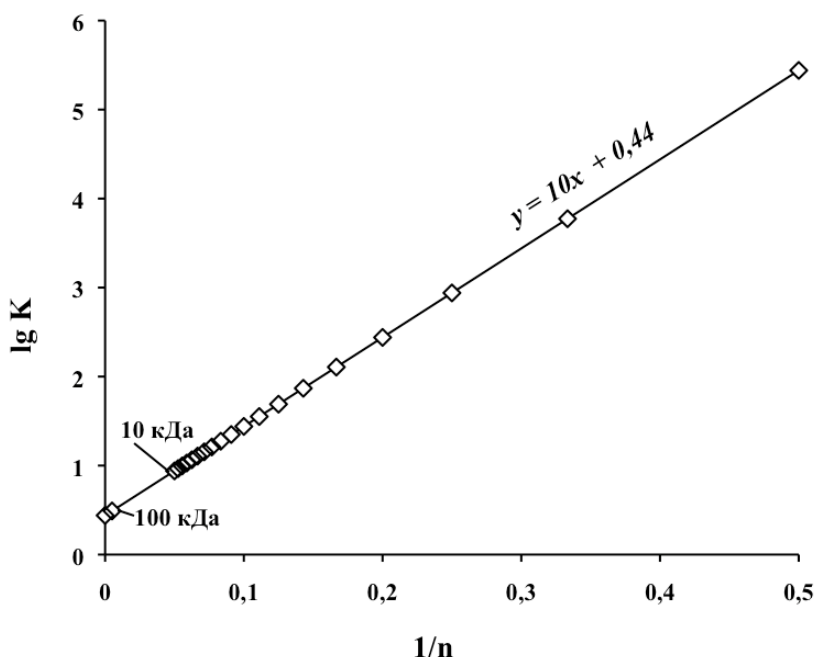


Рис. 4. Зависимость константы ассоциации ($\lg K$) гуминового кластера для последовательных реакций присоединения фрагмента с массой 500 Да (для интервала молекулярных масс 10-100 кДа для наглядности сняты точки со значениями констант)

О поверхностном натяжении на границе целлюлозная мембрана – раствор и о величинах свободной поверхностной энергии мицелла ОВ – раствор. Для обратноосмотических мембран нами установлено, что капиллярное давление в этих двухслойных мембранах достаточно близко к величинам 3 – 3,5 атм. В качестве рыхлой подложки 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, $\Delta p = 2\gamma(1/r_2 - 1/r_1)$. Отсюда следует вывод, что капиллярное поднятие и взаимодействие на границе раствор – целлюлозная мембрана отличается небольшой величиной

поверхностной энергии при $\gamma = 0,127 \text{ эрг/см}^2$, 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).

4.2. Результаты методических исследований режимов фильтрования

Использование обратноосмотических мембран в целях исследования ММР имеет свои специфические особенности. 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.

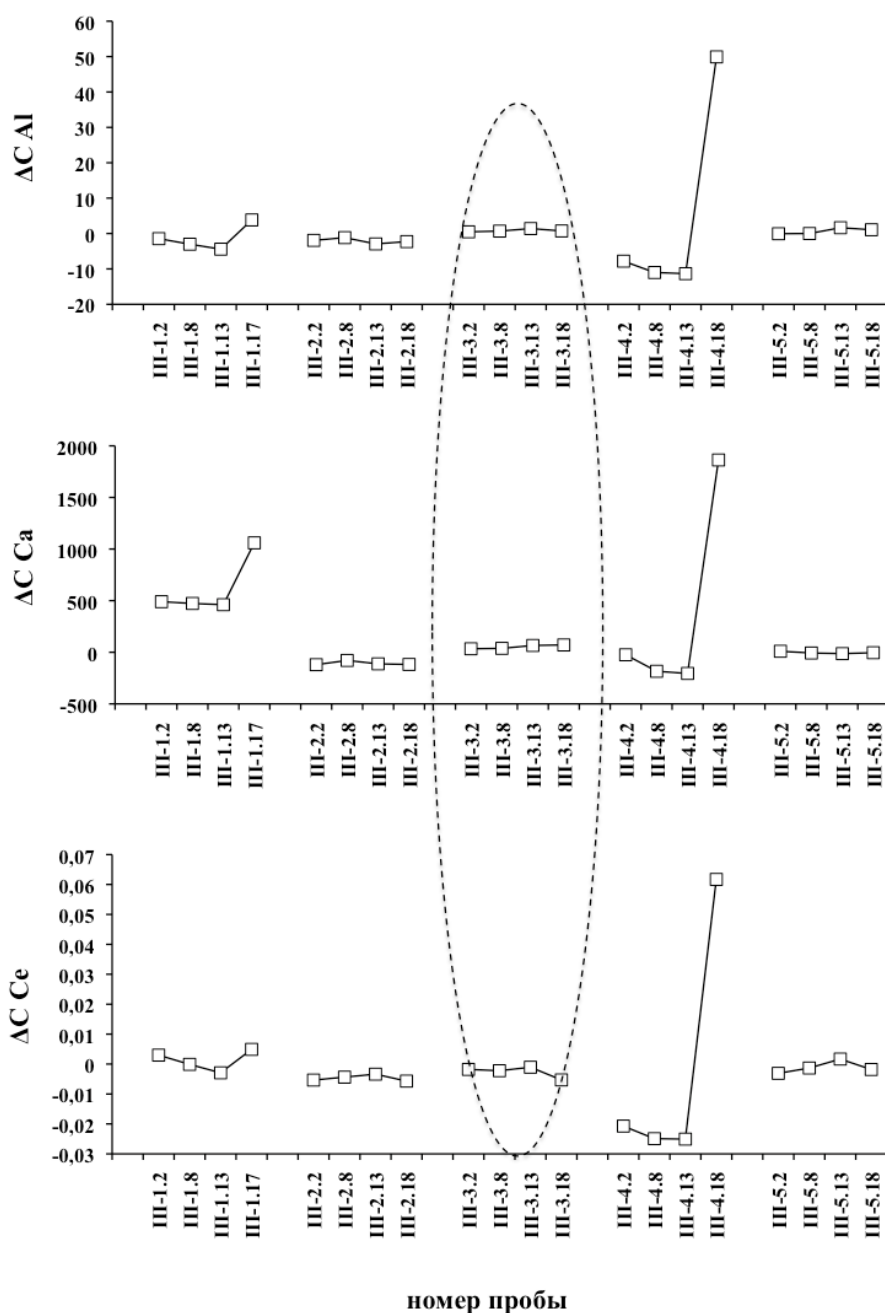


Рис. 5. Выведение Са, Al, Се в III серии экспериментов:

- 1) без перемешивания, фильтр правильно, $P=3,5 \text{ атм.}$;
- 2) без перемешивания, фильтр перевернут, $P=0,5 \text{ атм.}$;
- 3) с перемешиванием, фильтр перевернут, $P=0,5 \text{ атм.}$;
- 4) с перемешиванием, фильтр правильно, $P=3,5 \text{ атм.}$;
- 5) без перемешивания, фильтр перевернут, $P=1 \text{ атм.}$, в режиме короткозамкнутой электрической цепи с двумя Ag-AgCl электродами.

Обратноосмотическая задержка минимальна в 2, 3, 5 режимах и в 3 режиме аналитически незначима

На основании экспериментальных данных нами сделан вывод, что при изучении ММР ОВ речного стока предпочтительно использование ненапорной фильтрации из больших объемов, а режимы ультрафильтрации и гиперфильтрации, в том числе через бислойные мембраны, должны учитывать явления осмотической задержки, т.е. проводиться в варианте, не осложненном обессоливанием при минимизации общего объема фильтрата. Для реализации этого режима каскадной фильтрации и управления стационарным состоянием при фильтровании нами рекомендуется осуществлять разделение на размерные фракции при максимально проявленной и стационарной концентрационной поляризации, когда кДа-мембрана обращена грубопористой подложкой в сторону исходного раствора и не осуществляется перемешивание фильтрата при медленном фильтровании (рис. 5).

Нетрадиционное использование обратноосмотических мембран позволяет получать неискаженные данные по ММР при каскадной фильтрации. При этом реализуется случай ненапорной фильтрации, исключая дефрагментацию ассоциатов в порах без преодоления значительного капиллярного противодавления в ассиметричных мембранах. При этом минимизируется процесс ассоциации ГК в рыхлом слое над мембраной.

4.3. Результаты каскадной фильтрации

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 значение рН, измеренное в водоеме in-situ, на 0,3-0,8 единицы выше, чем в фильтрате 100 мкм, измеренное в лаборатории, особенно для исходных близонейтральных вод. Подщелачивание в серии каскадных фильтратов, начиная с 1 мкм, мы связываем с частичным выведением на фильтрах именно гуминовых кислот (ГК), способных к кислотной диссоциации при уменьшении общей концентрации ОВ в результате его частичного выведения на фильтрах.

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 гуминовых ОВ в фильтратах и ультрафильтратах (Vasyukova et al., 2010).

Спектрофотометрические характеристики исходных проб и фильтратов показывают закономерное снижение оптической плотности от исходной пробы к последнему фильтрату, что позволяет использовать спектрофотометрию как один из способов контроля достоверности данных по ОВ именно гуминовой природы в полевых и лабораторных условиях. Спектрофотометрический мониторинг ОВ проб, хранящихся в темноте в течение около 1,5 лет, показал неизменность их оптической плотности, на свету происходит фотолитическая дегградация растворенного органического вещества (РОВ), особенно, в первые дни.

Распределение органического углерода гуминовой природы по профилю руч. Восточный (рис. 6) закономерно: происходит уменьшение содержания $C_{орг.}$ «сверху вниз» - от почвенного раствора через питающее болото, малые промежуточные озера, по самому ручью и к депонирующему озеру. Так же по профилю ручья уменьшается содержание растворенного азота и отношение C/N. Данное отношение указывает на качественный состав ОВ вод. 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.

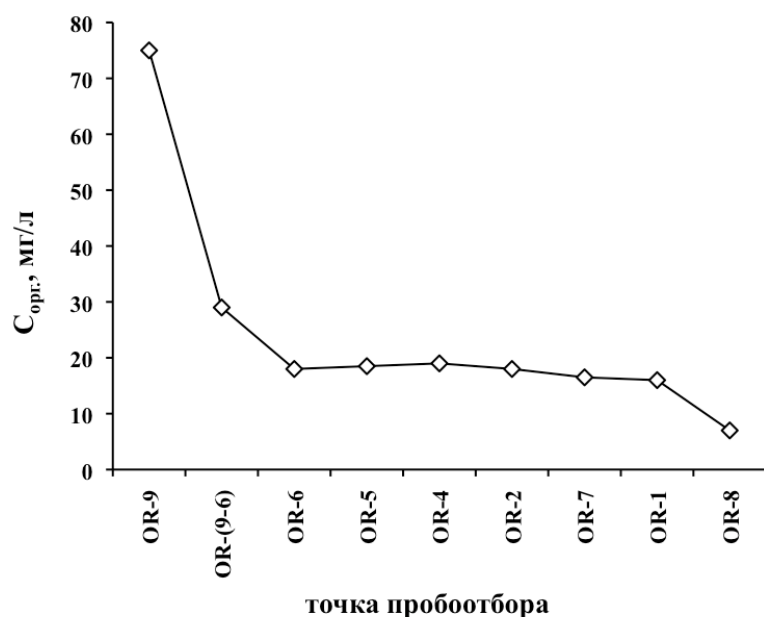


Рис. 6. Распределение органического углерода гуминовой природы по профилю руч. Восточный

Мольные 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.

При детальном рассмотрении результатов полиэлементного анализа последовательных 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.

К первой группе относятся элементы, адсорбционно связанные с коллоидами гидроксидов железа. Это в первую очередь легкие редкоземельные элементы, элементы-гидролизаты: Al, Ti, Zr, V, Mn, Co, а также Pb (рис. 7 А), 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

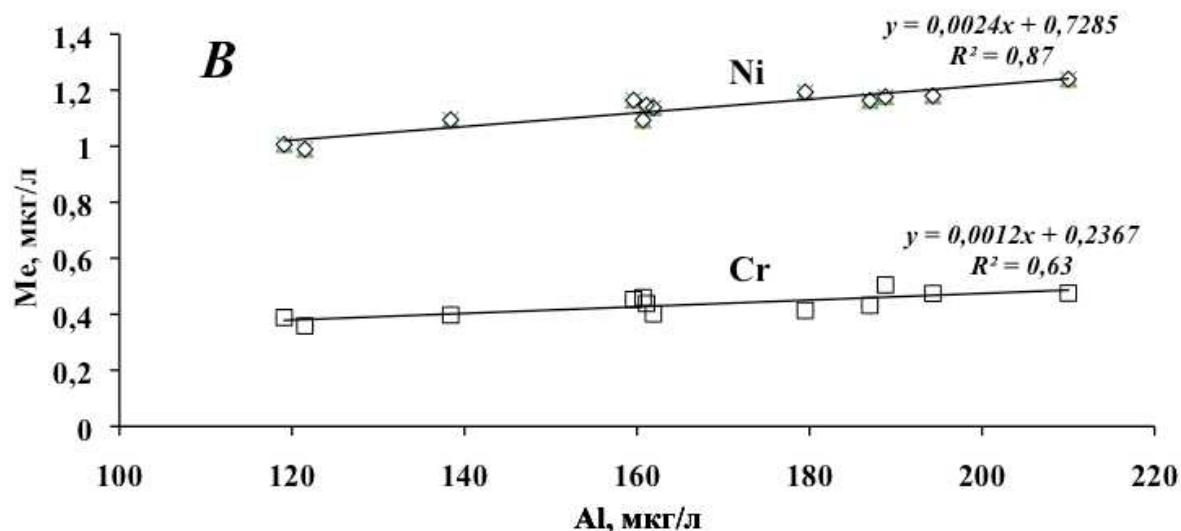
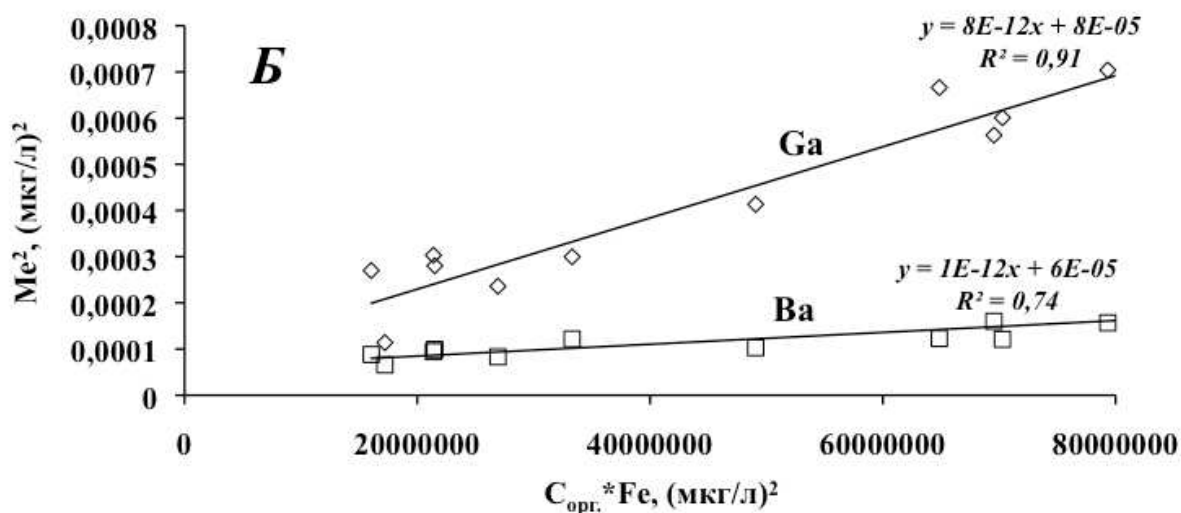
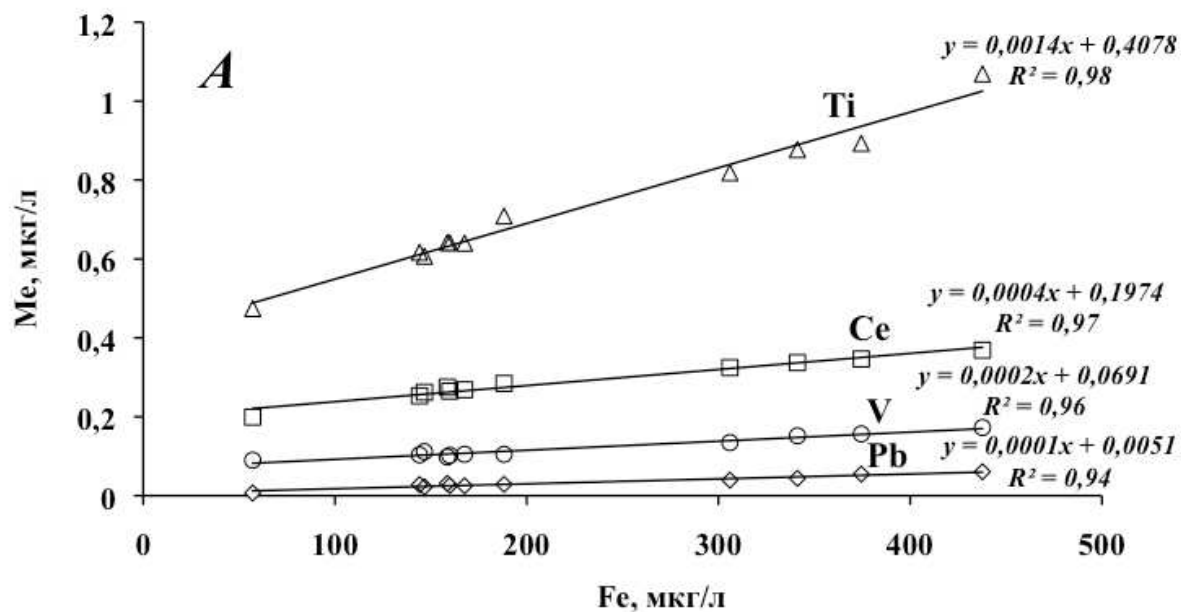


Рис. 7. Парные корреляции: А) выведения Pb, Ce, Ti, V с коллоидами гидроксида железа для 11 фильтратов руч. Восточный; Б) выведения Ga (C²) и Ba (C²) с коллоидами гидроксида железа и РОВ (C_{Сорг.} * C_{Fe}); В) между элементами 2 группы

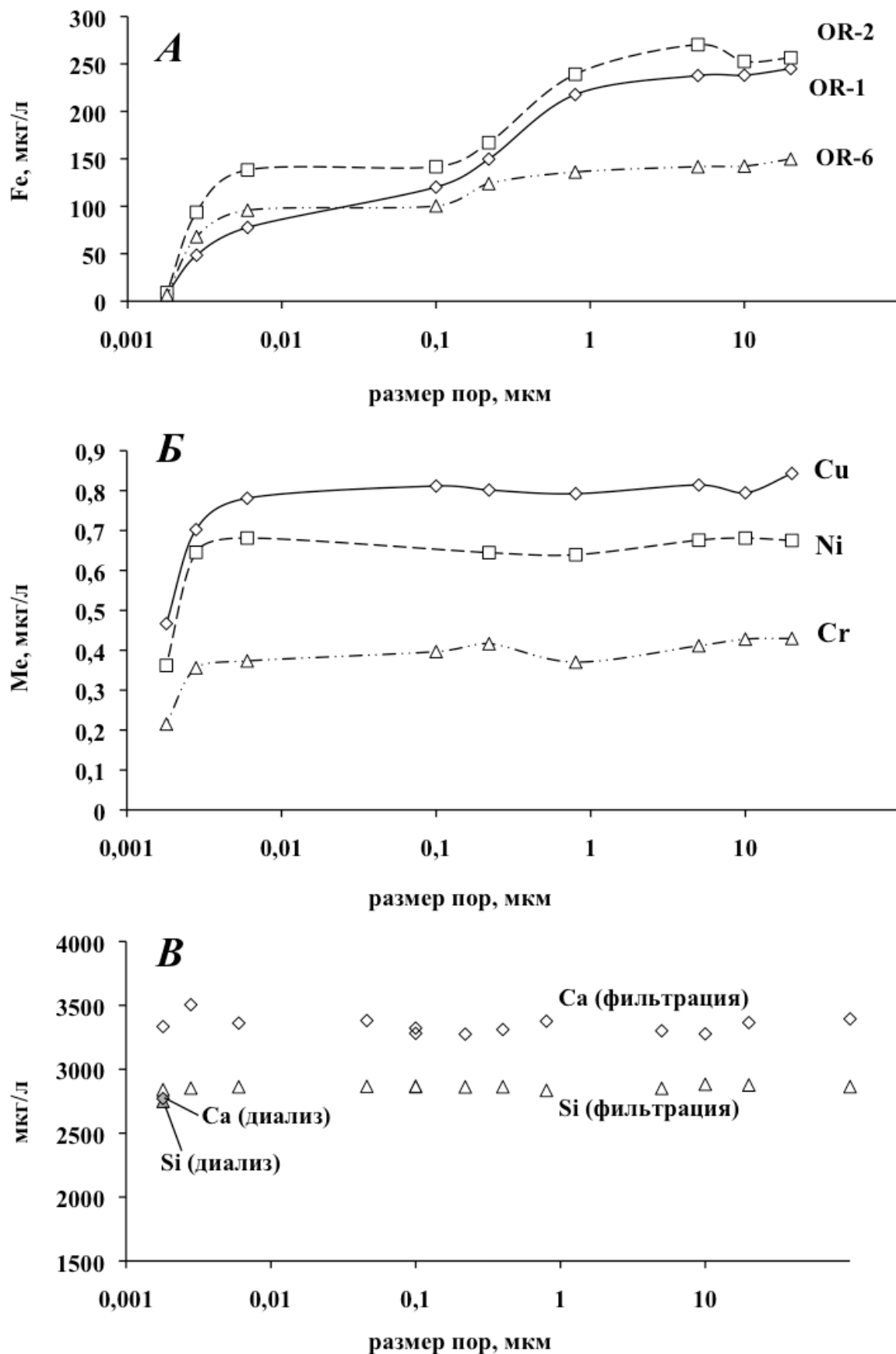


Рис. 8. Распределение элементов по размерным фракциям: *А*) железа в фильтратах (OR-1 – устье руч. Восточный, OR-2 – нижнее озеро руч. Восточный, OR-6 – верхнее озеро руч. Восточный); *Б*) Cu, Ni, Cr в фильтратах в устье руч. Восточный; *В*) Si, Ca в фильтратах в устье руч. Восточный (OR-1)

выведения (% выведения) железа в коллоидных формах для всех водотоков имеют достаточно характерную (рис. 8 А) 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 этих элементов-гидролизатов во всех фильтрах (рис. 7 А) с железом весьма хорошо коррелирует.

Более сложным закономерностям подчиняется выведение РЗЭ. 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.

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 (Dupré et al., 1999; Pokrovsky et al., 2005, 2006; Vasyukova et al., 2010) 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. 7 Б), но кривые выведения по отдельным точкам водосборных бассейнов неустойчивы, что свидетельствует о сложном характере их адсорбционного выведения на крупных фракциях коллоидов гидроксидов железа и с агрегатами ОВ. В процессе фильтрации происходит их совместное выведение 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. 7 В) достаточно устойчивы, что свидетельствует именно об их совместном транспорте в определенных обстановках.

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 полная задержка на первых ступенях фильтрации. Основной спад концентраций наблюдается в последних фильтрах (1-10 кДа) (рис. 8 Б). 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 железа.

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. 8 В). 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 SiO₂/л), по которой воды водотоков не насыщены.

4.4. Поведение редкоземельных элементов в природных водах изучаемых регионов

Для большинства ручьев и временных водотоков, разгружающихся в оз. Ципринга (рис. 9 Д) характерно наличие цериевого минимума, связанного с характером питания инфильтрационными почвенными и поверхностными водами зоны аэрации. Такой минимум не наблюдается в водотоках с болотным питанием более восстановленными водами (р. Палойоки, рис. 9 А; руч. Восточный, рис. 9 Б). Характерно также, что в большинстве случаев на фоне слабо проявленного европиевого минимума иногда намечается тенденция к появлению гадолиниевого максимума (Реми, 1974; Sholkovitz, 1995; Johannesson et al., 1997; Дубинин, 2006) в общем тренде спектра РЗЭ (рис. 9 А) от легких к тяжелым (Andersson et al., 2006). Геохимическая природа гадолиниевого максимума в водотоках Сев. Карелии нам не вполне понятна.

Во всех реках и озерах Владимирской Мещеры водосборного бассейна Клязьмы нами обнаружен более контрастный и глубокий европиевый минимум, но с отсутствием гадолиниевого максимума (рис. 9 Е).

Сравнение спектров редких земель двух регионов (рис. 9 Г) 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.

Относительные содержания РЗЭ в водотоках по годам опробования (рис. 9 В) существенно варьируют в зависимости от конкретного времени пробоотбора, 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. Это подтверждает нашу идею о начальной стадии (незавершенности) процесса экстракции РЗЭ 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 (рис. 10). Это затрудняло поиск парных корреляций при использовании каскадной фильтрации при выведении РЗЭ на серии последовательных фильтров с С_{орг.} и коллоидами Fe(OH)₃. Итоги наших методических работ по этому поводу изложены нами в разделе 4.2. «Результаты методических исследований режимов фильтрования».

Нами показано, что при использовании дробной фильтрации фильтрование больших объемов проб через килодальтонные мембраны может приводить к аналитическим артефактам, связанным с хроматографическим разделением РЗЭ (и других элементов) в слое сформировавшегося осадка (даже в варианте, не

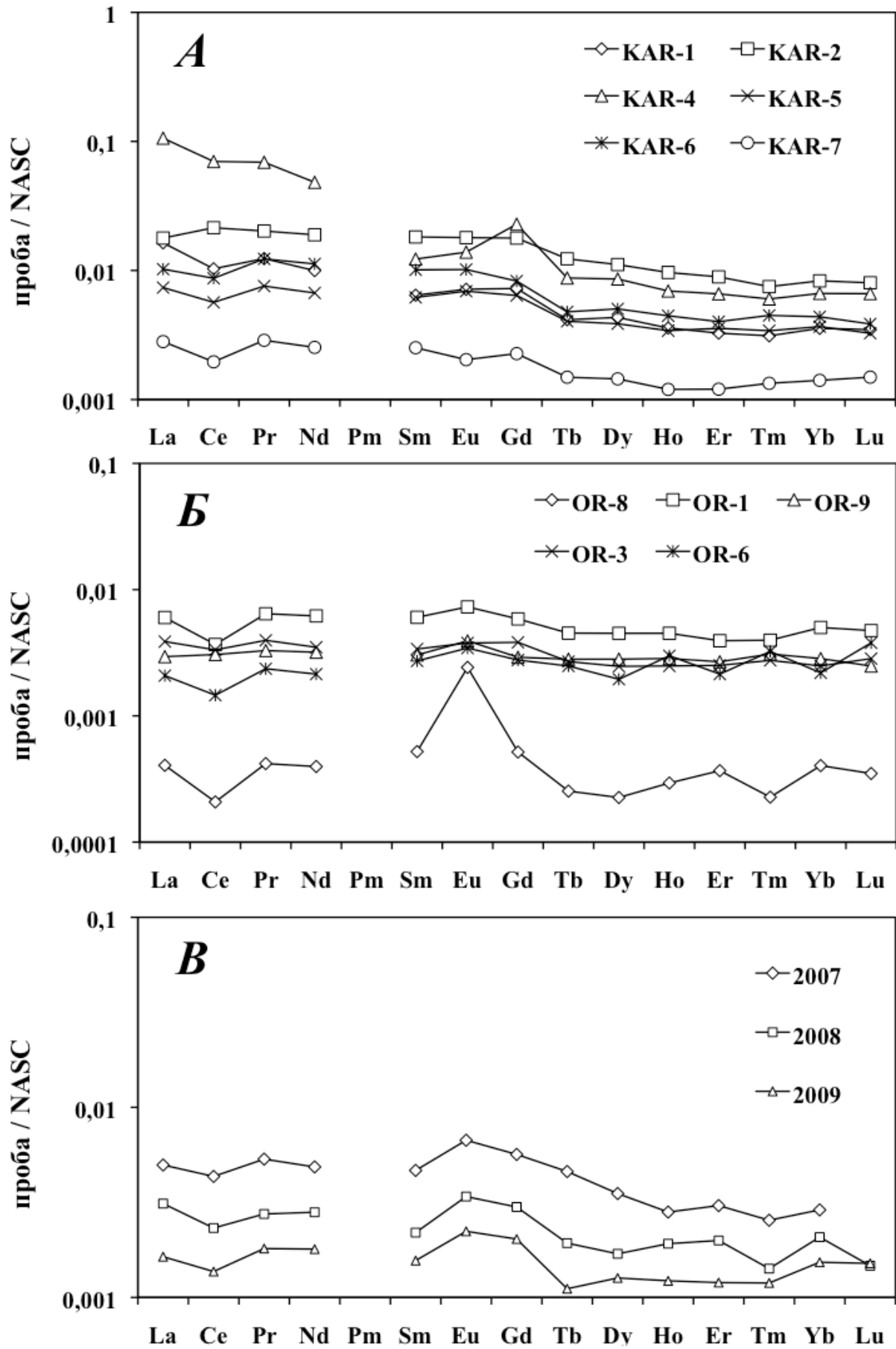


Рис. 9. Нормализованные на сланец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора : А) р. Палойоки; Б) руч. Восточный; В) р. Палойоки (KAR-1) в разные годы пробоотбора

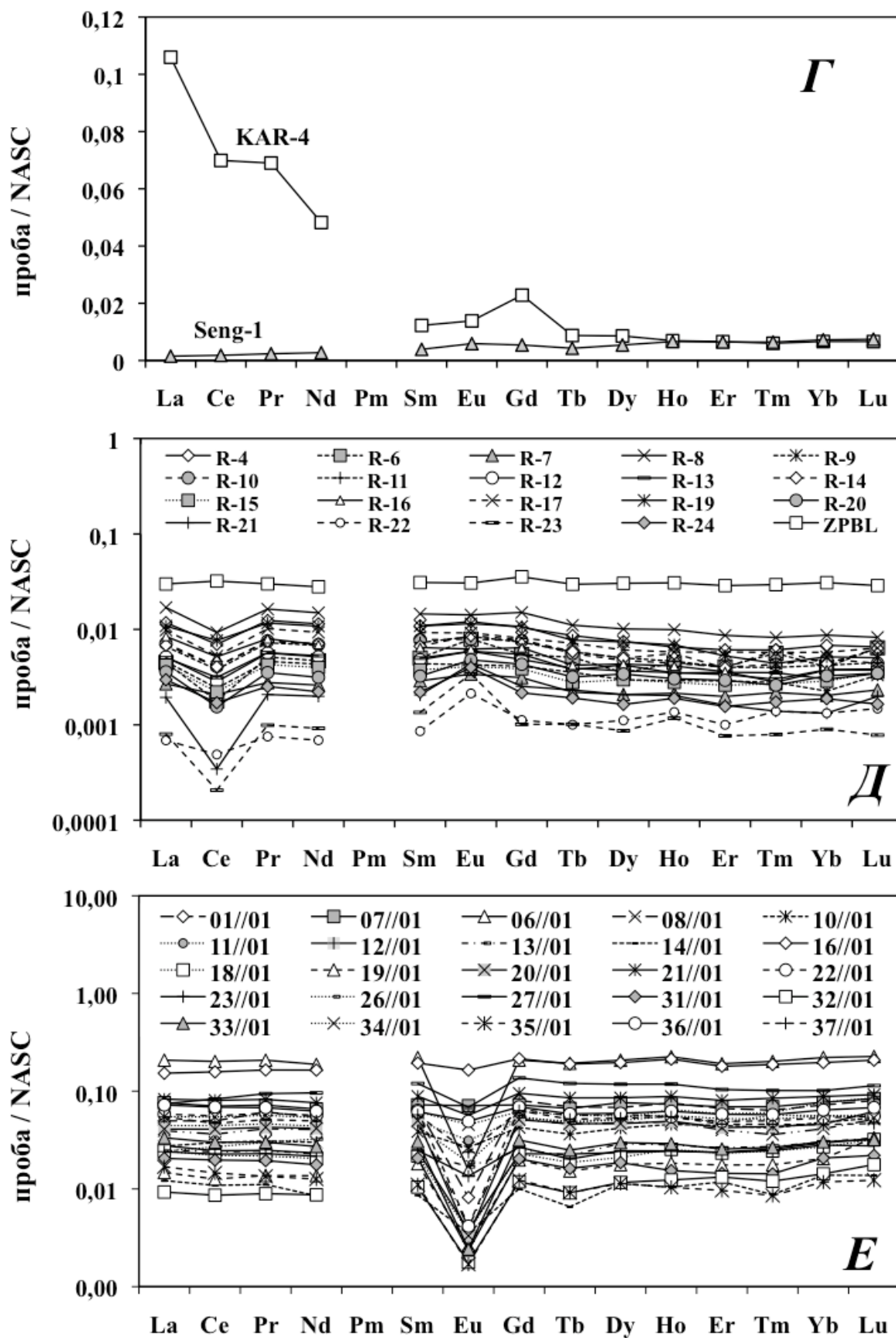


Рис. 9 (продолжение). Нормализованные на сланец (NASC) спектры РЗЭ точек пробоотбора : Г) Сев. Карелии (KAR-4) и Владимирской Мещёры (Seng-1); Д) ручьев и временных водотоков водосборного бассейна оз. Ципринга; Е) водосборного бассейна р. Клязьмы

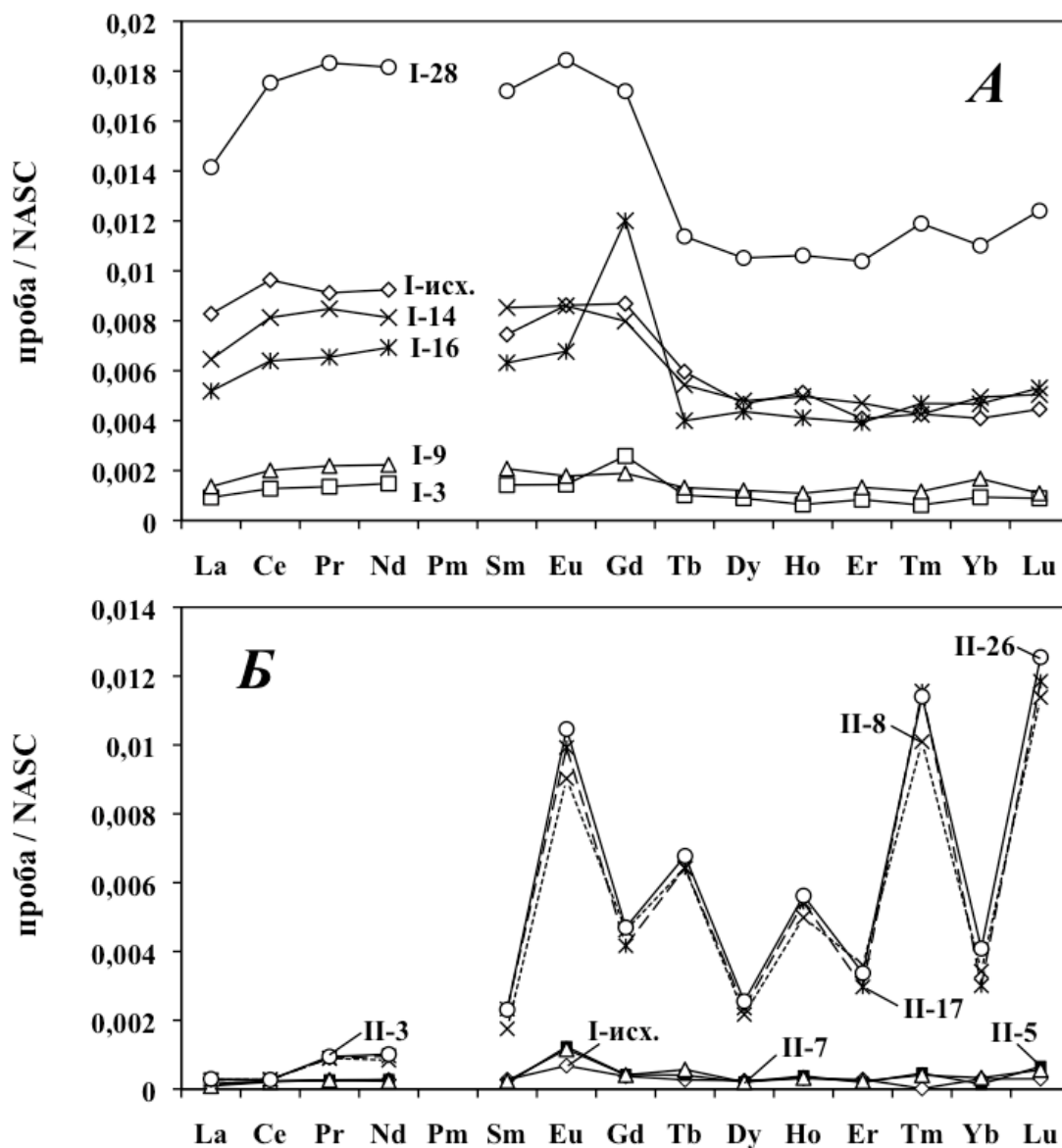


Рис. 10. Изменение нормализованных на сланец (NASC) спектров распределения редкоземельных элементов в серии последовательных (I-3, I-9, I-16 и т.д., I-исх. – исходный раствор) фильтратов: А) в варианте обратнoосмотического разделения, проба KAR-2 (0,4 мкм→1 кДа); Б) в варианте обычного фильтрования,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

осложненном обратнoосмотическим концентрированием, рис. 10 Б). После формирования осадка в зависимости от режима фильтрации (изменение приложенного давления, остановки фильтрации, выдавливание порового раствора из осадка) наблюдаются значительные эффекты хроматографического разделения. 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.

ВЫВОДЫ

- Аналитический материал, характеризующий распределение микроэлементов (более 50) по фракциям крупности составляющих речного стока (по 60 точкам в двух регионах), достаточен, но, несмотря на различия в модулях стока и особенностях русловых процессов, не выявил принципиальных различий в элементных составах одинаковых фракций крупности фильтратов двух регионов. При всей специфичности кривых выведения микроэлементов для всех точек опробования сравниваемых регионов основной причиной различий в молекулярно-массовом распределении являются различия источников поступления ОВ и локальная изменчивость гидрологического режима.
- Для двух сравниваемых регионов впервые получен обширный материал по особенностям миграции отдельных редкоземельных элементов и методами каскадной и дробной фильтрации проб изучено их распределение между коллоидами $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и фульватными комплексами речного стока. Отмечаются значимые отличия в спектрах накопления редкоземельных элементов для районов с разной геологической предысторией. Особенности накопления и адсорбционного выведения индивидуальных элементов редких земель специфичны и демонстрируют существенно более высокую степень выравниваемости их спектров в случае Мещёрской низменности (рис. 9 Г).
- В речных водах по молярным количествам абсолютно доминируют небольшие молекулы гуминовых веществ, что обуславливает главную роль фульвокислот (ФК) в комплексообразовании металлов (Варшал, 1994), и процент их совместного выведения с органическим веществом на фильтрах с размером пор более 0,1 мкм невысок, за исключением железа и элементов-гидролизатов, связанных с гидроксидами железа. Гидроксиды железа представлены в основном коллоидными агрегатами, которые вместе с агрегатами ОВ определяют частичное адсорбционное выведение этих микроэлементов. Остальные микроэлементы в большей степени связаны с тонкими фракциями. Около 50 мас.% органического вещества болотных и речных вод достигает депонирующего озера, в пересчете на молярное содержание – это более 90%. Агрегация РОВ является одним из основных факторов перехода части растворенных микроэлементов во взвесь и определяет их поведение в речном стоке.
- Выполнен термодинамический анализ процессов деполимеризации–ассоциации гуминовых кислот, который демонстрирует стохастичность, подверженность размеров больших агрегатов тепловым колебаниям и условиям перемешивания, что связано с малой величиной свободной энергии присоединения простого фрагмента фульвокислоты (500 Да), порядка 600 кал/моль. Этим в значительной степени объясняются вариации массовой доли ОВ гуминовой природы по сети опробования в водосборных бассейнах.
- Наблюдается закономерное снижение оптической плотности от исходной пробы к последнему фильтрату, что позволяет использовать оптическую плотность и другие спектральные характеристики как один из способов контроля достоверности данных по ОВ именно гуминовой природы в полевых

и лабораторных условиях, а также при мониторинге сохранности природных растворов в отношении гуминовых кислот.

▪ Комплексность форм миграции и широкие вариации состава природных континентальных вод определяют основные методические трудности при исследованиях. Использование методов разделения каскадной фильтрацией на размерные фракции, анализ коэффициентов распределения отдельных элементов между коллоидами этих размерных фракций и растворенными формами позволяют лучше понять их поведение на пути от почвенных и болотных вод к водотокам первичной гидрографической сети через промежуточные и депонирующие озера водных систем. Так, если рассматривать изменение концентраций в профиле почвенный раствор – питающее болото – река – озеро, то содержание Ca и Mg увеличивается (при незначительном уменьшении на отрезке питающее болото – среднее течение – устье), а Cu, Ni, Cr, Ti, Al – уменьшается (при незначительном увеличении на отрезке питающее болото – среднее течение – устье). Отношение Fe/Me (где Me = Al, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Mn) закономерно уменьшается по мере фильтрации, тогда как Fe/Ti закономерно увеличивается в серии фильтратов почвенного раствора.

▪ Каковы бы ни были долгосрочные прогнозы и сценарии климатических изменений для северного полушария Земли, во всех случаях актуальным является развитие и научно-методическое обеспечение исследований форм совместной миграции органического вещества и микроэлементов в континентальном стоке различных климатических зон. Проведенный методический поиск позволяет обосновать метод каскадной фильтрации как основу для изучения тонких особенностей распределения ОВ по молекулярным массам, динамики трансформации форм миграции микроэлементов, получения коэффициентов распределения между различными формами нахождения и установления причины их изменения в зонах смешения, при транзите и депонировании. Только на этой основе возможно получение объективной информации об изменениях форм переноса микроэлементов в речном стоке.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

- 1. 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, сс. 49 – 55.**
- 2. 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, сс. 59-81.**
- 3. 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.

4. *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.

5. *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.

6. *Ilina S.M.* The cascade filtration as the way of studying of the organometalic 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.

7. *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

8. *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. (ЕСЭМПГ-2009). М.: ГЕОХИ, 2009.

9. *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

10. *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.

11. *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.

12. *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.

13. *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.

14. *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.

15. *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 (а).

16. *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 (б), с. 26.

17. *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 (а).

18. *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 (б), с. 20.

19. *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.