

УДК 550.42

ФАЗОВОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЛЬДА В ПРЕСНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

© 2020 г. А. В. Савенко^{1,*}, В. С. Савенко¹, О. С. Покровский²

Представлено академиком РАН В.М. Котляковым 25.02.2020 г.

Поступило 16.02.2020 г.

После доработки 18.02.2020 г.

Принято к публикации 20.02.2020 г.

По данным экспериментального моделирования получены количественные характеристики фазового фракционирования макро- и микроэлементов в процессе образования льда из пресных поверхностных вод. Установлены существенные вариации значений интегрального коэффициента распределения, обусловленные, по-видимому, процессами, не связанными с вхождением элементов в кристаллическую решетку льда. Высказано предположение, что такими процессами могут быть адгезионный захват льдом взвешенных и коллоидных частиц, сорбция органических и неорганических компонентов на поверхности растущего льда, образование хемогенных твердых фаз на границе вода–лед, флокуляция и коагуляция коллоидов вблизи границы раздела жидкой и твердой фаз.

Ключевые слова: ледообразование, фазовое фракционирование, растворенные формы, микроэлементы, пресные поверхностные воды

DOI: 10.31857/S2686739720050205

Фазовое фракционирование растворенных форм химических элементов, происходящее при образовании льда в различных водных объектах, — важный, но в то же время малоизученный фактор формирования химического состава природных вод. Имеющиеся по этому вопросу сведения относятся, главным образом, к компонентам основного солевого состава ([1–3] и др.), тогда как по микроэлементам информация крайне ограничена [4]. В настоящей работе экспериментально определены количественные характеристики фазового распределения макро- и микроэлементов в процессе образования льда из пресных поверхностных вод.

Использовавшиеся в экспериментах образцы пресных вод, отобранные из Можайского водохранилища, а также рек Протвы и Кубани, в течение 3 мес отстаивались, после чего отфильтровывались через запаренные плотные бумажные фильтры “синяя лента”. Химический состав отфильтрованных вод приведен в табл. 1.

С каждым образцом воды была выполнена серия экспериментов, состоящая из контрольного

(холостого) опыта и трех опытов с разной степенью замерзания, которое осуществлялось, аналогично природным условиям, преимущественно в направлении сверху вниз. Степень замерзания (долю льда) определяли по разности масс воды в исходной пробе и после частичного замерзания (табл. 2). Воду, образовавшуюся после таяния льда, и оставшуюся незамерзшей воду вместе с исходными образцами из контрольных опытов отфильтровывали через мембранный фильтр 0.45 мкм в полипропиленовые пробирки на 10 мл с предварительно внесенными туда в лабораторных условиях 0.25 мл 5-нормальной азотной кис-

Таблица 1. Химический состав вод, использовавшихся в экспериментах, мг/л

Ион	Можайское вдхр.	Р. Протва	Р. Кубань
Na ⁺	2.24	5.05	20.4
K ⁺	1.03	1.32	1.61
Mg ²⁺	6.19	22.2	14.0
Ca ²⁺	29.7	21.2	69.6
Cl ⁻	4.70	10.0	10.5
SO ₄ ²⁻	13.0	16.8	118
HCO ₃ ⁻	111	163	154
Сумма	168	240	388

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Таблица 2. Условия проведения экспериментов по замораживанию пресных вод

Время замерзания, ч	Масса воды, г		Масса образовавшегося льда, г	Доля льда
	до замерзания	после замерзания		
Можайское вдхр.				
—	100	100	0	0
4.5	100.1	88.6	11.5	0.115
8.5	100.1	66.7	33.4	0.333
12.5	100.0	47.5	52.5	0.525
Р. Протва				
—	100	100	0	0
4.5	100.0	88.6	11.4	0.114
8.5	100.2	75.1	25.1	0.251
12.5	100.0	59.3	40.7	0.407
Р. Кубань				
—	100	100	0	0
4.5	100.0	87.0	13.0	0.130
8.5	100.0	68.8	31.2	0.312
12.5	100.0	43.2	56.8	0.568

лоты марки “ос. ч.”. Концентрации растворенных элементов измеряли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP–MS) на приборе Agilent 7500se с использованием внутреннего стандарта индия и рения и сертифицированных международных образцов природной озерной воды. Погрешность отдельных измерений не превышала ±3%.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3, где также приведены расчетные значения интегрального (осредненного для разной степени замерзания) коэффициента распределения элементов между ледовой и водной фазами:

$$K_{d(i)}^* = \frac{C_{i(\text{лед})}}{C_{i(\text{вода})}}$$

где $C_{i(\text{лед})}$ и $C_{i(\text{вода})}$ — концентрации элемента i во льду и в воде при данной степени замерзания последней. Следует подчеркнуть, что обычно рассматриваемый в химической литературе процесс формирования состава льда (или водного концентрата) в результате частичной кристаллизации водного раствора ограничивается изучением межфазного распределения химических компонентов, исходно находившихся в растворенном состоянии [5]. Ледообразование в природных водах существенно отличается от химико-технологических процессов прежде всего тем, что в естественных условиях в воде присутствуют органические и неорганические взвешенные и коллоидные вещества, также участвующие в процессе фазового фракционирования [4]. Образование органических взвесей из растворенных органиче-

ских веществ и неорганических твердых фаз при концентрировании раствора до состояния пересыщения по тем или иным соединениям может происходить и на границе вода–лед. Все эти факторы наиболее значимы для межфазного распределения микроэлементов.

Согласно полученным данным, наименьшие значения интегрального коэффициента распределения между ледовой и водной фазами ($K_{d(i)}^* = 0.10 \pm 0.05$) наблюдаются для щелочных (Na, K, Li, Rb), щелочноземельных (Mg, Ca, Sr, Ba) элементов и кремния, которые слабо сорбируются и в небольшой степени присутствуют в виде органических комплексов. Исключение составляет цезий с $K_d^* = 0.27 \pm 0.10$, обладающий максимальной сорбционной способностью среди щелочных элементов, что обеспечивает его вхождение в лед в составе органических и неорганических взвесей, и минимальной энергией гидратации, способствующей активной сорбции на поверхности новообразованного льда.

Для урана, основной формой нахождения которого в зоне гипергенеза служат карбонатные комплексы, значительно повышающие его устойчивость в растворе, также характерны низкие значения $K_d^* = 0.10 \pm 0.06$. Столь же низкие величины интегрального коэффициента распределения (0.09 ± 0.01 и 0.08 ± 0.04) имеют ванадий и мышьяк, образующие в поверхностных водах оксианионы VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} . Для молибдена и вольфрама, также присутствующих в форме оксиани-

Таблица 3. Изменение содержания макро- и микроэлементов в пресных водах и образовавшейся из них ледовой фазе в зависимости от степени замерзания

Содержание в воде $C_{i(\text{вода})}$ (льду $C_{i(\text{лед})}$)	Водный объект	Доля льда				$K_{d(i)}^*$
		0	0.12 ± 0.01	0.30 ± 0.04	0.50 ± 0.08	
Главные компоненты, мг/л						
Na	Можай. вдхр.	4.86	5.92 (0.69)	7.65 (0.90)	9.20 (0.90)	0.11 ± 0.01
	Р. Протва	7.15	8.50 (0.54)	9.65 (0.58)	11.1 (0.55)	0.06 ± 0.01
	Р. Кубань	10.8	14.4 (1.21)	18.2 (2.09)	23.6 (2.84)	0.11 ± 0.02
K	Можай. вдхр.	2.20	2.62 (0.38)	3.54 (0.46)	4.28 (0.47)	0.13 ± 0.02
	Р. Протва	2.01	2.39 (0.20)	2.81 (0.23)	3.24 (0.15)	0.07 ± 0.02
	Р. Кубань	1.09	1.43 (0.14)	1.82 (0.21)	2.36 (0.26)	0.11 ± 0.01
Mg	Можай. вдхр.	3.98	4.84 (0.54)	6.26 (0.70)	7.65 (0.71)	0.11 ± 0.02
	Р. Протва	11.6	13.8 (0.72)	15.6 (0.86)	18.3 (0.97)	0.05 ± 0.005
	Р. Кубань	2.88	3.79 (0.35)	4.85 (0.67)	6.08 (0.91)	0.13 ± 0.03
Ca	Можай. вдхр.	23.5	28.1 (3.5)	36.8 (4.2)	44.8 (4.6)	0.11 ± 0.01
	Р. Протва	69.3	81.8 (4.5)	94.8 (4.9)	112 (5.9)	0.05 ± 0.005
	Р. Кубань	22.8	28.9 (3.2)	37.9 (4.9)	48.8 (6.4)	0.12 ± 0.01
Si	Можай. вдхр.	6.18	7.22 (1.08)	8.83 (1.22)	10.75 (1.34)	0.14 ± 0.01
	Р. Протва	2.44	2.94 (0.06)	3.30 (0.06)	3.80 (0.05)	0.02 ± 0.003
	Р. Кубань	0.85	1.26 (0.11)	1.70 (0.16)	2.28 (0.19)	0.09 ± 0.01
Редкие щелочные и щелочноземельные элементы, мкг/л						
Li	Можай. вдхр.	0.96	1.14 (0.09)	1.50 (0.15)	1.84 (0.18)	0.09 ± 0.01
	Р. Протва	4.02	4.64 (0.34)	5.41 (0.40)	6.15 (0.51)	0.08 ± 0.01
	Р. Кубань	4.19	4.67 (0.48)	5.30 (0.56)	6.24 (0.67)	0.10 ± 0.01
Rb	Можай. вдхр.	0.92	1.06 (0.15)	1.28 (0.20)	1.46 (0.23)	0.15 ± 0.01
	Р. Протва	1.03	1.20 (0.10)	1.39 (0.09)	1.60 (0.09)	0.07 ± 0.01
	Р. Кубань	0.64	0.79 (0.10)	0.94 (0.11)	1.22 (0.14)	0.12 ± 0.01
Cs	Можай. вдхр.	0.0011	0.0021 (0.0008)	0.0041 (0.0013)	0.0060 (0.0024)	0.36 ± 0.04
	Р. Протва	0.0016	0.0031 (0.0005)	0.0048 (0.0009)	0.0070 (0.0012)	0.17 ± 0.02
	Р. Кубань	0.0067	0.0083 (0.0026)	0.0102 (0.0026)	0.0132 (0.0032)	0.27 ± 0.04
Sr	Можай. вдхр.	68.2	79.7 (8.4)	108 (9.5)	130 (10.9)	0.09 ± 0.01
	Р. Протва	246	288 (17.5)	340 (17.8)	401 (19.2)	0.05 ± 0.01
	Р. Кубань	293	369 (32.2)	481 (33.2)	627 (42.8)	0.07 ± 0.01
Ba	Можай. вдхр.	22.2	27.7 (3.7)	38.8 (4.1)	47.5 (4.5)	0.11 ± 0.02
	Р. Протва	56.5	67.9 (4.8)	82.8 (4.8)	98.3 (5.0)	0.06 ± 0.01
	Р. Кубань	33.5	41.7 (4.4)	52.7 (4.7)	70.5 (5.4)	0.09 ± 0.02
Тяжелые металлы, мкг/л						
Mn	Можай. вдхр.	0.27	0.31 (0.19)	0.41 (0.27)	0.49 (0.30)	0.63 ± 0.03
	Р. Протва	0.88	1.03 (0.17)	1.20 (0.23)	1.41 (0.17)	0.16 ± 0.04
	Р. Кубань	2.42	3.24 (0.27)	4.22 (0.49)	5.50 (0.53)	0.10 ± 0.02
Fe	Можай. вдхр.	12.7	14.6 (8.6)	18.1 (9.3)	21.5 (8.4)	0.50 ± 0.10
	Р. Протва	19.1	19.8 (11.8)	20.4 (11.5)	21.3 (6.8)	0.49 ± 0.15
	Р. Кубань	9.6	10.4 (5.7)	11.8 (7.4)	13.5 (8.0)	0.59 ± 0.04
Co	Можай. вдхр.	0.025	0.037 (0.010)	0.058 (0.013)	0.078 (0.015)	0.23 ± 0.04
	Р. Протва	0.034	0.035 (0.006)	0.036 (0.009)	0.037 (0.007)	0.20 ± 0.05
	Р. Кубань	0.021	0.023 (0.006)	0.027 (0.007)	0.032 (0.006)	0.24 ± 0.04

Таблица 3. Продолжение

Содержание в воде $C_{i(вода)}$ (льду $C_{i(лед)}$)	Водный объект	Доля льда				$K_{d(i)}^*$
		0	0.12 ± 0.01	0.30 ± 0.04	0.50 ± 0.08	
Ni	Можай. вдхр.	3.08	3.50 (2.23)	4.17 (2.15)	4.70 (1.94)	0.52 ± 0.11
	Р. Протва	2.53	3.13 (1.30)	3.82 (1.48)	4.60 (1.29)	0.36 ± 0.07
	Р. Кубань	3.63	4.25 (2.53)	4.93 (2.80)	5.57 (2.80)	0.56 ± 0.05
Cu	Можай. вдхр.	1.22	1.71 (1.30)	2.44 (1.55)	3.22 (1.82)	0.65 ± 0.10
	Р. Протва	1.81	1.91 (0.90)	2.00 (0.99)	2.11 (0.89)	0.46 ± 0.04
	Р. Кубань	26.7	33.8 (3.10)	41.9 (4.35)	55.1 (5.68)	0.10 ± 0.01
Zn	Можай. вдхр.	12.4	13.3 (10.7)	14.3 (11.0)	15.1 (12.8)	0.81 ± 0.04
	Р. Протва	13.9	14.7 (10.5)	15.3 (11.4)	16.3 (13.0)	0.75 ± 0.04
	Р. Кубань	41.3	49.3 (12.6)	60.1 (16.5)	74.8 (17.1)	0.25 ± 0.02
Cd	Можай. вдхр.	0.022	0.026 (0.013)	0.033 (0.016)	0.041 (0.019)	0.48 ± 0.02
	Р. Протва	0.035	0.036 (0.013)	0.038 (0.010)	0.038 (0.009)	0.29 ± 0.06
	Р. Кубань	0.052	0.063 (0.016)	0.079 (0.015)	0.104 (0.013)	0.19 ± 0.06
Pb	Можай. вдхр.	0.211	0.282 (0.219)	0.393 (0.293)	0.509 (0.359)	0.74 ± 0.04
	Р. Протва	0.278	0.296 (0.200)	0.305 (0.205)	0.311 (0.176)	0.64 ± 0.06
	Р. Кубань	0.506	0.540 (0.270)	0.580 (0.278)	0.629 (0.288)	0.48 ± 0.02
Элементы-гидролизаты, мкг/л						
Al	Можай. вдхр.	5.56	6.85 (2.76)	9.48 (4.33)	11.7 (5.05)	0.43 ± 0.03
	Р. Протва	3.13	3.99 (2.61)	4.95 (2.98)	5.84 (3.27)	0.61 ± 0.05
	Р. Кубань	1.82	2.00 (1.39)	2.22 (1.84)	2.54 (2.12)	0.79 ± 0.08
Ga	Можай. вдхр.	0.018	0.020 (0.006)	0.026 (0.009)	0.029 (0.011)	0.34 ± 0.03
	Р. Протва	0.0047	0.0054 (0.0014)	0.0060 (0.0014)	0.0069 (0.0012)	0.22 ± 0.04
	Р. Кубань	0.0030	0.0046 (0.0010)	0.0072 (0.0015)	0.0106 (0.0022)	0.21 ± 0.01
Y	Можай. вдхр.	0.0080	0.0090 (0.0035)	0.0115 (0.0040)	0.0139 (0.0044)	0.35 ± 0.04
	Р. Протва	0.0113	0.0126 (0.0021)	0.0134 (0.0026)	0.0144 (0.0018)	0.16 ± 0.03
	Р. Кубань	0.0124	0.0156 (0.0017)	0.0184 (0.0020)	0.0229 (0.0020)	0.10 ± 0.01
Ti	Можай. вдхр.	1.36	1.56 (0.26)	1.83 (0.30)	2.16 (0.30)	0.16 ± 0.02
	Р. Протва	0.57	0.61 (0.10)	0.66 (0.12)	0.75 (0.14)	0.18 ± 0.01
	Р. Кубань	0.23	0.29 (0.06)	0.35 (0.07)	0.41 (0.09)	0.22 ± 0.01
Zr	Можай. вдхр.	0.20	0.24 (0.03)	0.29 (0.04)	0.35 (0.05)	0.14 ± 0.01
	Р. Протва	0.011	0.012 (0.008)	0.013 (0.010)	0.015 (0.008)	0.66 ± 0.12
	Р. Кубань	0.009	0.011 (0.010)	0.013 (0.009)	0.017 (0.012)	0.75 ± 0.11
Hf	Можай. вдхр.	0.0064	0.0082 (0.0008)	0.0112 (0.0014)	0.0140 (0.0019)	0.12 ± 0.02
	Р. Протва	0.00097	0.00102 (0.0003)	0.00104 (0.0003)	0.00105 (0.0003)	0.28 ± 0.01
	Р. Кубань	0.00055	0.00077 (0.0002)	0.00113 (0.0003)	0.00157 (0.0004)	0.30 ± 0.02
U	Можай. вдхр.	0.28	0.32 (0.06)	0.46 (0.08)	0.54 (0.08)	0.17 ± 0.01
	Р. Протва	1.27	1.53 (0.07)	1.78 (0.08)	2.17 (0.08)	0.04 ± 0.005
	Р. Кубань	0.91	1.27 (0.10)	1.68 (0.11)	2.35 (0.14)	0.07 ± 0.01
La	Можай. вдхр.	0.018	0.022 (0.016)	0.026 (0.018)	0.031 (0.020)	0.68 ± 0.04
	Р. Протва	0.028	0.033 (0.008)	0.039 (0.010)	0.044 (0.009)	0.23 ± 0.02
	Р. Кубань	0.040	0.046 (0.007)	0.060 (0.010)	0.078 (0.011)	0.15 ± 0.01
Ce	Можай. вдхр.	0.013	0.015 (0.015)	0.018 (0.016)	0.020 (0.017)	0.89 ± 0.06
	Р. Протва	0.018	0.020 (0.007)	0.022 (0.009)	0.026 (0.009)	0.37 ± 0.02
	Р. Кубань	0.020	0.024 (0.007)	0.030 (0.007)	0.037 (0.008)	0.25 ± 0.04

Таблица 3. Продолжение

Содержание в воде $C_{i(\text{вода})}$ (льду $C_{i(\text{лед})}$)	Водный объект	Доля льда				$K_{d(i)}^*$
		0	0.12 ± 0.01	0.30 ± 0.04	0.50 ± 0.08	
Pr	Можай. вдхр.	0.0013	0.0015 (0.0014)	0.0019 (0.0016)	0.0021 (0.0017)	0.85 ± 0.05
	Р. Протва	0.0016	0.0017 (0.0005)	0.0020 (0.0005)	0.0022 (0.0005)	0.24 ± 0.04
	Р. Кубань	0.0026	0.0034 (0.0006)	0.0041 (0.0007)	0.0047 (0.0007)	0.16 ± 0.02
Nd	Можай. вдхр.	0.0056	0.0067 (0.0050)	0.0089 (0.0062)	0.0106 (0.0078)	0.73 ± 0.03
	Р. Протва	0.0073	0.0080 (0.0020)	0.0094 (0.0019)	0.0104 (0.0021)	0.22 ± 0.03
	Р. Кубань	0.0120	0.0137 (0.0018)	0.0166 (0.0023)	0.0203 (0.0022)	0.13 ± 0.01
Sm	Можай. вдхр.	0.0004	0.0008 (0.0005)	0.0013 (0.0009)	0.0019 (0.0013)	0.67 ± 0.06
	Р. Протва	0.0011	0.0013 (0.0003)	0.0015 (0.0003)	0.0018 (0.0004)	0.22 ± 0.01
	Р. Кубань	0.0026	0.0030 (0.0004)	0.0040 (0.0006)	0.0049 (0.0007)	0.13 ± 0.01
Eu	Можай. вдхр.	0.0015	0.0021 (0.0004)	0.0031 (0.0006)	0.0040 (0.0008)	0.19 ± 0.01
	Р. Протва	0.0052	0.0062 (0.0006)	0.0082 (0.0007)	0.0101 (0.0008)	0.09 ± 0.01
	Р. Кубань	0.0024	0.0037 (0.0005)	0.0058 (0.0007)	0.0088 (0.0009)	0.12 ± 0.02
Gd	Можай. вдхр.	0.0021	0.0025 (0.0005)	0.0029 (0.0007)	0.0033 (0.0008)	0.22 ± 0.02
	Р. Протва	0.0033	0.0038 (0.0005)	0.0044 (0.0005)	0.0051 (0.0007)	0.12 ± 0.01
	Р. Кубань	0.0027	0.0035 (0.0005)	0.0046 (0.0006)	0.0062 (0.0006)	0.12 ± 0.02
Tb	Можай. вдхр.	0.00014	0.00019 (0.00006)	0.00025 (0.00008)	0.00032 (0.00008)	0.29 ± 0.03
	Р. Протва	0.00030	0.00032 (0.00004)	0.00033 (0.00004)	0.00037 (0.00004)	0.12 ± 0.02
	Р. Кубань	0.00044	0.00050 (0.00007)	0.00055 (0.00006)	0.00064 (0.00006)	0.12 ± 0.01
Dy	Можай. вдхр.	0.0009	0.0013 (0.0003)	0.0020 (0.0005)	0.0026 (0.0007)	0.26 ± 0.03
	Р. Протва	0.0005	0.0008 (0.0002)	0.0010 (0.0003)	0.0012 (0.0004)	0.30 ± 0.01
	Р. Кубань	0.0022	0.0024 (0.0002)	0.0029 (0.0003)	0.0034 (0.0004)	0.09 ± 0.01
Ho	Можай. вдхр.	0.00032	0.00043 (0.00007)	0.00066 (0.00008)	0.00082 (0.00009)	0.12 ± 0.02
	Р. Протва	0.00012	0.00014 (0.00004)	0.00015 (0.00004)	0.00017 (0.00005)	0.28 ± 0.01
	Р. Кубань	0.00029	0.00054 (0.00004)	0.00082 (0.00006)	0.00118 (0.00010)	0.30 ± 0.02
Er	Можай. вдхр.	0.00063	0.00077 (0.00005)	0.00103 (0.00010)	0.00122 (0.00010)	0.08 ± 0.02
	Р. Протва	0.00025	0.00045 (0.00007)	0.00077 (0.00014)	0.00108 (0.00021)	0.18 ± 0.02
	Р. Кубань	0.00083	0.00105 (0.00003)	0.00138 (0.00005)	0.00191 (0.00007)	0.04 ± 0.01
Tm	Можай. вдхр.	0.000034	0.000038 (0.00001)	0.000043 (0.00001)	0.000057 (0.00001)	0.16 ± 0.04
	Р. Протва	0.00012	0.00013 (0.00001)	0.00015 (0.00002)	0.00017 (0.00001)	0.12 ± 0.04
	Р. Кубань	0.00017	0.00019 (0.00002)	0.00025 (0.00002)	0.00033 (0.00002)	0.08 ± 0.01
Yb	Можай. вдхр.	0.0004	0.0008 (0.0001)	0.0014 (0.0002)	0.0020 (0.0003)	0.14 ± 0.02
	Р. Протва	0.0007	0.0008 (0.0001)	0.0009 (0.0001)	0.0011 (0.0001)	0.10 ± 0.01
	Р. Кубань	0.0009	0.0011 (0.0001)	0.0014 (0.0001)	0.0019 (0.0001)	0.10 ± 0.02
Lu	Можай. вдхр.	0.00016	0.00021 (0.0001)	0.00037 (0.0002)	0.00048 (0.0003)	0.09 ± 0.01
	Р. Протва	0.00016	0.00018 (0.0001)	0.00022 (0.0002)	0.00023 (0.0001)	0.10 ± 0.02
	Р. Кубань	0.00028	0.00034 (0.0001)	0.00039 (0.0002)	0.00054 (0.0002)	0.08 ± 0.02
Аниогенные элементы, мкг/л						
V	Можай. вдхр.	0.73	0.89 (0.09)	1.27 (0.13)	1.58 (0.14)	0.10 ± 0.01
	Р. Протва	0.60	0.68 (0.06)	0.78 (0.07)	0.96 (0.07)	0.08 ± 0.01
	Р. Кубань	0.57	0.75 (0.05)	0.89 (0.07)	1.15 (0.10)	0.08 ± 0.01
Cr	Можай. вдхр.	0.32	0.37 (0.12)	0.48 (0.16)	0.58 (0.18)	0.32 ± 0.02
	Р. Протва	0.23	0.27 (0.10)	0.29 (0.09)	0.35 (0.14)	0.35 ± 0.04
	Р. Кубань	0.11	0.12 (0.04)	0.14 (0.06)	0.16 (0.08)	0.43 ± 0.08

Таблица 3. Окончание

Содержание в воде $C_{i(вода)}$ (льду $C_{i(лед)}$)	Водный объект	Доля льда				$K_{d(i)}^*$
		0	0.12 ± 0.01	0.30 ± 0.04	0.50 ± 0.08	
Ge	Можай. вдхр.	0.0007	0.0021 (0.0009)	0.0040 (0.0019)	0.0064 (0.0023)	0.42 ± 0.06
	Р. Протва	0.0044	0.0061 (0.0014)	0.0081 (0.0017)	0.0101 (0.0022)	0.22 ± 0.01
	Р. Кубань	0.0100	0.0124 (0.0017)	0.0152 (0.0018)	0.0207 (0.0026)	0.13 ± 0.01
As	Можай. вдхр.	0.42	0.51 (0.06)	0.63 (0.09)	0.81 (0.07)	0.12 ± 0.03
	Р. Протва	1.45	1.58 (0.09)	1.81 (0.07)	2.10 (0.11)	0.05 ± 0.01
	Р. Кубань	0.93	1.25 (0.10)	1.60 (0.11)	2.12 (0.15)	0.07 ± 0.01
Mo	Можай. вдхр.	0.21	0.26 (0.06)	0.35 (0.08)	0.43 (0.08)	0.22 ± 0.02
	Р. Протва	0.47	0.50 (0.07)	0.56 (0.06)	0.61 (0.07)	0.12 ± 0.02
	Р. Кубань	1.56	1.93 (0.18)	2.32 (0.16)	3.11 (0.22)	0.08 ± 0.01
W	Можай. вдхр.	0.008	0.010 (0.003)	0.015 (0.004)	0.019 (0.006)	0.31 ± 0.01
	Р. Протва	0.005	0.007 (0.002)	0.010 (0.003)	0.013 (0.004)	0.30 ± 0.04
	Р. Кубань	0.014	0.016 (0.002)	0.019 (0.002)	0.023 (0.002)	0.10 ± 0.01

онов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , интегральный коэффициент распределения несколько выше и составляет соответственно 0.14 ± 0.07 и 0.23 ± 0.10 . Максимальные значения коэффициента распределения среди анионогенных элементов (0.37 ± 0.06) отмечены для хрома, что, вероятнее всего, связано с нахождением в поверхностных водах значительной, если не основной, его части в трехвалентном состоянии, в котором он больше похож по свойствам на железо и элементы-гидролизаты.

Величины интегрального коэффициента распределения марганца, меди, цинка, кадмия, свинца и трехвалентных элементов-гидролизатов сильно различаются в разных водах. В том, что эти расхождения не связаны с погрешностью аналитических определений, убеждает наличие некоторых общих закономерностей. В частности, для марганца, меди, цинка, кадмия, свинца, галлия, иттрия и легких редкоземельных элементов от лантана до самария включительно наблюдается ярко выраженное снижение значений $K_{d(i)}^*$ в ряду водных объектов “Можайское водохранилище > р. Протва > р. Кубань” (для редкоземельных элементов, следующих за самарием, эта закономерность постепенно размывается). В эту же группу входит германий. Для других элементов-гидролизатов – алюминия, титана, циркония и гафния – прослеживается обратный тренд: в ряду водных объектов “Можайское водохранилище > р. Протва > р. Кубань” значения $K_{d(i)}^*$ увеличиваются. Вряд ли подобные закономерности случайны, но для их объяснения имеющейся информации недостаточно. Для железа, кобальта и никеля величины интегрального коэффициента распределения в экспериментах с разными водами не различаются, составляя соответственно

0.53 ± 0.05 ; 0.22 ± 0.02 и 0.48 ± 0.10 . Высокие значения $K_{d(i)}^*$ этих и других элементов (Cs, Sr), по-видимому, обусловлены протеканием одного или нескольких процессов, в которых их фракционирование не связано с вхождением в кристаллическую решетку льда.

Описанные в настоящей статье экспериментальные данные позволяют утверждать, что в формировании химического состава льда, образующегося при замерзании пресных поверхностных вод, принимают участие многие процессы. Такими процессами могут быть вхождение химических элементов в кристаллическую решетку льда, адгезионный захват льдом взвешенных и коллоидных частиц, сорбция органических и неорганических компонентов на поверхности растущего льда, образование хемогенных твердых фаз на границе вода–лед, флокуляция и коагуляция коллоидов вблизи границы раздела жидкой и твердой фаз.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Изучение фазового распределения макро- и микроэлементов в процессе ледообразования выполнено за счет средств Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18–05–60219.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов А.В.* Гидрохимические процессы при ледообразовании. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1983. 107 с.

2. Корневская И.М., Тарасов М.Н. // Гидрохимич. материалы. 1968. Т. 47. С. 77–86.
3. Савельев Б.А. Физика, химия и строение природных льдов в мерзлых горных породах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. 507 с.
4. Pokrovsky O.S., Karlsson J., Giesler R. // Biogeochemistry. 2018. V. 137. № 3. P. 321–336.
5. Русинова А.А., Полежаев Ю.М., Матерн А.И. // Аналитика и контроль. 1999. № 4. С. 4–10.

PHASE FRACTIONATION OF CHEMICAL ELEMENTS DURING THE FORMATION OF ICE IN FRESH SURFACE WATERS

A. V. Savenko^{a,#}, V. S. Savenko^a, and O. S. Pokrovsky^b

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

^b National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

[#]E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Presented by Academician of the RAS V.M. Kotlyakov February 25, 2020

According to the experimental modeling data, quantitative characteristics of macro- and trace elements phase fractionation in the process of ice formation from fresh surface waters were obtained. Significant variations in the values of integral distribution coefficient were established, apparently due to processes not associated with entering of elements into the ice crystal lattice. It was suggested that such processes may include ice adhesive uptake of suspended and colloidal particles, sorption of organic and inorganic components on the surface of growing ice, formation of chemogenic solid phases at the water–ice boundary, flocculation and coagulation of colloids near the boundary between liquid and solid phases.

Keywords: ice formation, phase fractionation, dissolved forms, trace elements, fresh surface waters