

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ВАЛДАЙСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ (МАРТ–НОЯБРЬ 2019)

© 2020 г. М. И. Дину*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: marinadinu999@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 13.04.2020 г.

Принята к публикации 13.04.2020 г.

В статье рассматриваются вопросы распределения элементов по формам в лизиметрических водах и озерах территории Валдайского Национального парка в сезонном срезе. Проведенные в 2019 г. сезонные исследования природных вод и по формам их нахождения методами мембранной фильтрации и ионообменного разделения показали различия в сезонном перераспределении форм в зависимости от геохимических факторов. Влияние сезонного температурного фактора проявляется в смещении форм существования от взвешенной (после талых снеговых вод) через растворимые преимущественно органические (летний сезон) к неорганическим/органическим низкомолекулярным (осенний сезон) для большинства металлов. Роль гумусированности водных объектов проявляется в степени образования коллоидных систем.

Ключевые слова: формы существования элементов, лизиметрические воды, геохимические и сезонные климатические факторы

DOI: 10.31857/S0016752520100052

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей исследований распределения элементов по формам является оценка подвижности и биодоступности этих компонентов. Известно, что для большинства металлов ионная (истинно растворимая) форма миграции наиболее лабильна, поэтому крайне важна информация о соотношении лабильных/нелабильных форм (Демина, 1982; Дину, 2013., Моисеенко и др., 2017).

Определение отдельных форм металлов в природных водах ограничивается чувствительностью и не селективностью большинства аналитических методов, а также сложностью объекта исследования. Первые попытки анализа сосуществующих форм элементов в природных водных системах были проведены в конце 19 века на основе применяемых в то время подходов аналитической химии – ионообменное разделение, а также основы мембранной фильтрации (Перельман, 1989; Линник, Набиванец, 1986).

Наиболее актуальными в настоящее время являются вопросы разветвления методов анализа “in-situ”. Натурные измерения распределения по формам металлов на основе ионообменной техники (в том числе хроматографической), а также методами мембранной фильтрации в значительной сте-

пени развиваются в последние годы. Разделение компонентов природных вод по формам возможно при использовании ионообменных материалов – или колонка с обменными смолами в непосредственной близости от водоема; или хроматография в лабораторных условиях. Наиболее распространенными благодаря физико-химическим свойствам являются смолы марки Dowex. Применяя катионо- и анионнообменные смолы данной фирмы было получено достаточное количество данных о формах существования компонентов (Родюшкин, 1995; Перминова, 2000; Линник и др., 1986).

Объектами проводимых исследований чаще всего являются достаточно загрязненные водоемы, реки с большой степенью перемешивания или набор водоемов на удалении от источника загрязнения (Дину, 2020). В задачи подобных исследований, в основном, входит определения степени соответствия качества вод установленным стандартам. Не менее информативными могут быть объекты фонового типа, не подверженные прямым регулярным сбросам сточных вод.

Национальный парк Валдайский относится к числу наиболее крупных особо охраняемых природных объектов Европейской территории Рос-

сии и образован с целью сохранения озерно-лесного комплекса Валдайской возвышенности. Эта территория не подвержена прямому влиянию загрязнения, что делает его привлекательным для оценки вклада геохимических факторов на разного размера формы нахождения элементов. Город Валдай, расположенный на расстоянии более 100 км от крупных промышленных центров, не имеет собственной развитой промышленности, однако в той или иной степени может оказывать влияние на исследуемую территорию вследствие наличия там небольших производств и предприятий (Соколов и др., 2016), также не нельзя исключать возможность трансграничного переноса определенных компонентов.

Один из основных путей поступления, как природного органического вещества, так и большого спектра металлов в воды озер – это выщелачивание элементов из почв водосбора. Исследования лизиметрических вод достаточно распространены в литературе (Лукина и др., 2008) и позволяют проследить сезонные влияния на химический состав вод в определенных районах. Хотя чаще исследуется система “атмосферные выпадения – лизиметрические воды”, вклад почвенных вод в формирование химического состава вод озер существенен и малоизучен.

Целью проводимой работы было натурное исследование распределения элементов по формам в водах двух озер Валдайской возвышенности – слабокислое озеро Гусиное и щелочное озеро Валдайское, а также лизиметров, расположенных недалеко от озер в период весна–осень 2019 г.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория Валдайского района расположена в северо-западной части Русской платформы, зоны тайги, сложенной мощным комплексом осадочных пород, повсеместно перекрывающих кристаллический фундамент. Систематические исследования проводятся на территории Валдайского района Новгородской области (Соколов и др., 2012).

Для подробного исследования форм нахождения элементов были выбраны 2 природные системы “лизиметрические воды–воды озера”. Экспериментальные площадки были выбраны как в самом городе г. Валдай, так и на расстоянии 20 км от него,

Озеро Валдай площадью около 20 км² характеризуется наличием ледниковыми отложениями суглинистого состава в подстилающей породе. Недалеко от озера заложен лизиметр (0–40 см) под иллювиальным горизонтом. На состав озера оказывают локальные источники инфраструктуры. Водосбор оз. Гусино (0.14 км²) характеризуется отсутствием известняков в тульском горизонте каменноугольных отложений, четвертичные от-

ложения представлены песками с гравием и галькой. Недалеко от озера заложен лизиметр (0–20 см) под иллювиальным горизонтом, содержание органических веществ значительно выше, чем в городских пробах.

Несмотря на значительные отличия в генезисе выбранных природных вод, каждый объект представляет собой уникальный образец для исследования. Отбор проб производился систематически один раз в 1.5–2 мес. в весенне-летне-осенний период.

Мониторинговые исследования миграции элементов на территории Валдайского Национального Парка проводятся нами с 2015 г. В ходе работы сформирована стандартная схема проведения измерений. Содержание микроэлементов анализируются в фильтрованных (0.45 мкм согласно гидрохимическим нормативам) и нефилтрованных пробах методом ICP-MS, ICP-AES. ICP-MS, ICP-AES анализы был выполнен в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

Пробоотбор осуществлялся согласно методике: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton A. Et al., 1992). Достоверность результатов подтверждалась сходимостью материального баланса и электронейтральности системы. В 2019 г. проведено дополнительное подробное исследование форм нахождения металлов.

“Анализ первого дня” проб вод проводится сразу после откачки воды и включает измерения следующих параметров: температуры, рН, электропроводности, редокс-потенциала, мутности, цветности, органического вещества (перманганатометрия), общей щелочности, а также хроматографическое и спектрофотометрическое определение неорганических катионов и анионов.

Цветность измеряется фотометрическим методом согласно 14.1:2.4.207-4 (природоохранным нормативным документам федеративным – ПНД Ф) используя Cr-Co шкалу. Мутность – в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4.213-05 относительно стандартных растворов формазина. Нитраты определяются с помощью фотометрического метода согласно ПНД Ф 14.1:2.4-95. Перманганатная окисляемость измеряется в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4.154-99. Хлориды определялись согласно ГОСТ 4245-72. Фосфаты определялись фотометрическим методом согласно ГОСТ 18309-72. Содержание сульфатов определялось согласно ГОСТ 4389-72.

Дополнительно анионный и катионный состав определяется (внутренняя верификация данных) хроматографическим методом (жидкостная ионная хроматография ГЕОХИ РАН) элюированием карбонатным буфером и серной кислотой, соответственно.

Формы нахождения металлов. Анализ водных проб методами мембранной фильтрации для по-

следующего анализа химических элементов проводили из объема 400 мл. Для этого использовали набор полисульфоновых мембран Миллипор с размерами пор 8; 1.2; 0.45; 0.2 мкм и экспедиционные шприцевые фильтры. Основная градация полученных данных следующая — от 8 мкм — твердые частицы, от 1.0 мкм — коллоиды, от 0.45 мкм — коллоидные оксиды металлов и др органические комплексы, от 0.2 мкм — бактерии, вирусы, низкомолекулярные коллоиды.

В ходе натуральных экспериментов проводили ионообменное разделение фильтрованной пробы (0.45 мкм) на фиксированные и не фиксированные ион-обменной смолой, т.е. прочно связанные с органическим веществом природных вод (Dowex 50W-X8, 50–100 mesh в Na⁺ форме). То есть на условно лабильные и нелабильные относительно выбранного ионита.

Органические вещества. Разделение органических веществ на соединения гумусовой природы и более низкомолекулярных (биохимическое образование и отмирание в самих пробах) проводилась на ДЭАЭ-целлюлозе, оценка молекулярно-массового распределения и заряда полимеров осуществлялась методами хромато-масс спектрометрии и динамического светорассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОСУЖДЕНИЯ

Основные параметры химического состава и сезонные параметры исследуемых объектов представлены в табл. 1. Миграция элементов и органических компонентов через почвенный слой в достаточной степени зависит от объема поступающих выпадений. Согласно данным предоставленным ГГИ, период наибольшего выпадения осадков это июль–сентябрь, сентябрь–ноябрь (сред. 4.6; 4.5 мм, соответственно). Если рассматривать величину электропроводности, то заметное увеличение выявлено в водах лизиметров в городе и в лесу ко времени последней точки отбора (ноябрь), а также после снеготаяния при откачке в мае.

Геохимические различия вод выбранных озер и лизиметров прослеживаются при сравнении показателей pH, цветности и содержания анионов. Озеро Гусиное характеризуются слабокислой средой и невысокой величиной электропроводности (около 12 мкСим/см), высоким содержанием органических веществ (более 100° Сг/Со шкалы) со стабильным увеличением этого параметра в летний период. Воды озера Гусиное соответствуют таковым из лизиметров, находящийся под гумусовым горизонтом. Воды лизиметра характеризуются значительными величинами органического вещества (около 300° Сг/Со шкалы), достаточно высокой величиной мутности (более 10° Farm) и очень низкими величинами pH (ниже 4.5).

Несколько повышенная мутность может быть объяснена образованием крупнодисперсных соединений с участием органических веществ в указанном интервале pH.

Воды озера Валдай характеризуется достаточно высокой электропроводностью (более 200 мкСим/см), низким содержанием окрашенных органических веществ (не более 100° Сг/Со шкалы) и высокими концентрациями главных катионов/анионов. Соответствующий водам озера таковым из лизиметра характеризуется преимущественно нейтральной величиной pH (около 7), большими значениями щелочности и электропроводности, чем воды лизиметра в лесу. Также для вод лизиметра в городе выявлены наибольшие показатели мутности, что можно объяснить низкодисперстными частицами глинозема в избытке присутствующими в почве.

Лабильные/нелабильные формы существования металлов в водах, полученные с помощью ионообменного разделения представлены в табл. 2. Результаты отражают долю связанных с органическим веществом (знаменатель) и несвязанных (числитель) соединений металлов.

Содержания органических веществ аллохтонного происхождения в воде озера (потоки с водосбора) и автохтонного (образованные внутри водоема) изменяются в зависимости от температурного фактора, что влияет на баланс доступных и фиксированных форм нахождения металлов.

Наибольшее, во временной шкале, влияние автохтонной органики на формирование металлов, характерно для оз. Валдайского практически во все периоды. Наибольшее влияние характерно — в период вегетационных процессов (лето) и максимального разрушения фитопланктона (осень) и высвобождения органики. В летний период — 70% от общего содержания органического вещества в воде относится к автохтонному типу, в осенний — до 60%. Несколько ниже вклад автохтонного вещества в комплексообразования металлов в водах из лизиметров, расположенных вблизи города. Основные металлы, связанные с подобными подобными органическими соединениями — медь, цинк,

Воды озера Гусиное характеризуется доминирующим содержанием гумусовых кислот в составе органических веществ (до 90% даже в летний сезон), наиболее прочные комплексные соединения образуются с ионами железа, алюминия, меди и никеля. Лизиметрические воды в лесной зоне в весенне-летний период до 40% содержат комплексные соединения металлов в более низкомолекулярными органическими веществами, также, как и для соответствующего озера, соединения катионов именно с гумусовыми полимерами преобладают.

Таблица 1. Основные сезонные и физико-химические параметры отобранных проб

Параметр		Ноябрь–май	Май–июнь	Август–сентябрь	Сентябрь–ноябрь
$T_{\text{сред.}}$ за период		9.1	18.7	18.2	10.1
Выпадения, мм		0.5	3.31	4.62	4.5
Лизиметр лес	Электропроводность, мкСим/см	36.6	29.8	21	52.7
	pH	4.3	3.4	3.5	3.5
	Сульфаты, мг/л	1.9	1.8	1.3	1.1
	Цветность	280	340	102	308
	P, мкгРл	8.6	277	72	40
	Мутность	14	13.7	46	25
	Щелочность, мкмольэкв/л	0	0	0	0
	Объем пробы, л	2	2	2	2
Оз. Гуси- ное	Электропроводность, мкСим/см	13.5	12	12	10
	pH	5.5	5.6	5.5	4.5
	Сульфаты, мг/л	1.2	0.9	0.7	0.8
	Цветность	107	150	160	120
	P, мкгРл	28	14	16	10
	Мутность	7.1	7.5	20	9
	Щелочность, мкмольэкв/л	65	46	30	16
	Объем пробы, л	–	–	–	–
Лизиметр город	Электропроводность, мкСим/см	32.3	49.5	45.2	58
	pH	6.5	5.5	6.5	7
	Сульфаты, мг/л	2	1.1	0.5	0.5
	Цветность	200	230	260	30
	P, мкгРл	100	337	60	42
	Мутность	22	16	17	13
	Щелочность, мкмольэкв/л	125	340	270	100
	Объем пробы, л	2	0.7	2	1.3
Оз. Вал- дайское	Электропроводность, мкСим/см	205	187	202	350
	pH	8.6	9	9.4	8.3
	Сульфаты, мг/л	5.6	5.6	5.2	6.3
	Цветность	30	30	32	76
	P, мкгРл	40	24	30	40
	Мутность	1	3.5	3.5	3
	Щелочность, мкмольэкв/л	156	1440	1200	2200
	Объем пробы, л	–	–	–	–

Изменения дзета-потенциала напрямую зависят от баланса аллохтонного/автохтонного компонентов. Лизиметрические воды леса с очень низким pH и нулевой щелочностью образуют электрохимически отрицательный потенциал, свойственный устойчивым органическим коллоидам преимущественно гумусовой природы. Увеличение содержания автохтонной органики смещает потенциал к нулевым и положительным значениям, поэтому не все соотношения аллохтонного и ав-

тохтонного веществ в природных водах являются термодинамически устойчивыми.

На рис. 1 с помощью многомерного шкалирования рассмотрены наиболее характерные физико-химические параметры, поддерживающие равновесия в системе.

Наиболее значимыми независимыми параметрами выбраны общие параметры среды – pH, $T^{\circ}\text{C}$, а также техногенные параметры – сульфаты,

Таблица 2. Соотношение лабильны/нелабильных форм существования элементов (лабильные – фильтрованные через 0.45 мкм, нелабильные – после фильтрации и разделения на смолах)

Элемент, (Fe, Al мг/л; остальные – мкг/л)	Ноябрь–май	Май–июнь	Август– сентябрь	Сентябрь– ноябрь	Элемент, (Fe, Al мг/л; остальные – мкг/л)	Ноябрь– май	Май–июнь	Август– сентябрь	Сентябрь– ноябрь
Лизиметр лес	Fe	0.12/0.08	0.24/0.14	0.1/0.18	Fe	0/0.8	0.07/0.29	0.09/0.41	0.04/0.29
	Al	0.9/1	0.04/0.06	0.7/0.72	Al	0/1.4	0.11/0.4	0.08/0.49	0.06/0.29
	Cu	218/14	230/2	300/47	Cu	385/152	317/76	800/94	1347/101
	Ni	0/3	2/0	1.3/0.7	Ni	1/0	0/1	0/1	0.1/0.8
	Pb	1.5/0	1/0.3	1.2/0.3	Pb	2/0	0/2	0.5/1.5	0.12/0.8
	Zn	500/0	990/31	740/57	Zn	2425/0.14	5100/160	3500/32	6600/112
	La	1.3/0	0.08/0	0/0.07	La	0.5/0.16	0	0	0
	U	0	0.01/0	0/0.010	U	0/0.03	0/0.07	0/0.08	0.04/0.04
Оз. Гусиное	Fe	0.06/0.12	0.1/0.06	0.03/0.14	Fe	0/0.01	0/0.08	0/0.07	0.04/0.04
	Al	0.03/0.05	0.09/0	0/0.05	Al	0.02/0	0/0.02	0.01/0	0.02/0
	Cu	42/11	5/0.6	0.09/0	Cu	0/0.8	0/0.4	1.4/2.2	4/6.0
	Ni	0/0.8	0.3/0	0.3/0	Ni	0.8/0	0	0.2/0.8	0.4/0.3
	Pb	0.7/0.6	0.77/0	0.2/0.16	Pb	0	0	0.2/0.8	0.4/0.3
	Zn	82/0	44/30	47/14	Zn	8/0	44/15	55/7	25/0
	La	0.04/0	0.03/0.01	0.01/0.03	La	0	0	0	0
	U	0/0.01	0/0.06	0.01/0	U	0.14/0	0.28/0	0.3/0	0.4/0.03

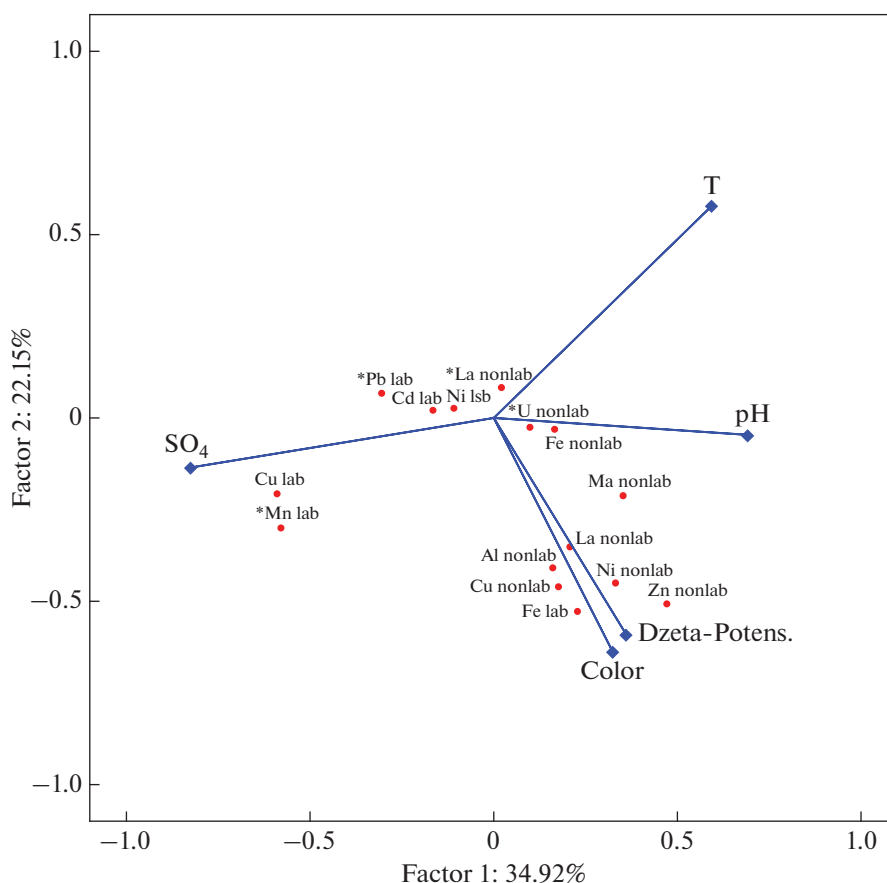


Рис. 1. RDA анализ сродства зависимых параметров к независимым.

геохимические параметры – органические вещества и их электрохимический потенциал. Зависимые параметры представляют собой концентрации лабильных/нелабильных металлов.

Согласно полученным данным, прослеживается достоверной сродство многих лабильных компонентов к антропогенным анионам и *T* фактору. Большое число нелабильных (связанных с органической составляющей) катионов проявили сродство именно к органическому веществу.

Кроме того, биогенные нелабильные компоненты переходного типа – медь, цинк, характеризуются сродством к дзета-потенциалу (заряду коллоида), т.е. к типу органического вещества – аллохтонного или автохтонного.

Рассеянные элементы повторяют распределение основных компонентов – железо, алюминий. Тем не менее сродство лантаноидов и актиноидов к органической составляющей представлен. Наиболее мультивалентные ионы, такие как марганец, достоверно характеризуются сродством к pH среды и органической фракции.

Мембранное разделение металлов по разно-размерным формам. Согласно табл. 3 распределение элементов носит достаточно сложный характер.

Для оптимизации данных, в таблице не отражены содержания форм металлов в водах после зимнего сезона. Стоит отметить, что при откачке лизиметрических вод в мае и отбора проб воды – содержание закомплексованных форм минимально даже для ионов железа и алюминия (60 и 40%, соответственно). Тем не менее, максимальная составляющая – крупные частицы и невысока доля закомплексованных форм, на что указывает низкая кинетика реакций при низких температурах.

Из общих тенденций можно отметить, большее разнообразие крупных форм нахождения в весенне-летний период и смещение всей составляющей к менее дисперсным фракциям в осенний период. Распределение основных элементов – активных в реакциях с органическими веществами – железо, алюминий, ионы меди, никеля, свинца – различны для 2 геохимически разных объектов. Для вод города – с соответствующей буферной системой почвенных образований характерно смещение форм большинства металлов в сторону более крупных фракций – до 0.45 мкм. В свою очередь, более гумусированные территории лесной зоны – это озеро Гусиное и лизиметр около водосбора – показывают значительное смещение

Таблица 3. Распределение элементов по разноразмерным формам (%) в выбранных объектах по сезонам

Элемент	Май–июнь					Июнь–август					Август–ноябрь					
	>8	8–1.2	1.2–0.45	0.45–0.2	<0.2	>8	8–1.2	1.2–0.45	0.45–0.2	<0.2	>8	8–1.2	1.2–0.45	0.45–0.2	<0.2	
Лизиметр лес	Fe	21.8	15.5	16.1	14.6	32.0	10.9	14.6	22.0	16.9	35.5	7.8	17.8	19.5	18.5	36.3
	Al	29.2	12.7	13.0	15.6	29.4	31.4	13.4	14.4	13.6	27.2	19.7	14.9	17.0	15.8	32.7
	Cu	13.6	17.6	18.5	16.5	33.8	51.4	9.0	10.5	10.3	18.7	13.9	17.5	17.2	16.9	34.5
	Ni	0.0	4.2	22.8	22.6	50.3	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	15.9	22.0	18.1	44.0
	Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	Zn	0.0	22.9	17.9	21.9	37.3	62.4	7.1	7.7	5.5	17.2	75.0	0.0	0.0	25.0	0.0
	La	18.5	16.9	16.1	16.7	31.8	37.0	12.1	13.1	12.9	24.8	18.5	16.9	16.1	16.7	31.8
	U	24.5	6.8	8.4	7.6	52.8	85.9	4.7	3.7	2.9	2.9	0.0	8.7	28.9	21.3	41.0
Оз. Гусиное	Fe	43.1	12.9	6.8	17.8	19.3	66.0	10.3	6.5	5.5	11.7	0.0	18.4	17.3	23.8	40.6
	Al	44.2	18.1	5.6	13.1	18.9	18.3	15.7	15.5	9.8	40.7	0.0	0.0	60.2	13.2	26.6
	Cu	0.0	32.5	0.0	24.3	43.2	26.0	0.0	0.0	0.0	74.0	0.0	5.8	0.0	0.0	94.2
	Ni	0.0	0.0	18.1	26.3	55.5	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	12.1	87.9
	Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	2.0	6.0	0.0	0.0	92.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	Zn	0.0	0.0	55.4	8.5	36.1	70.0	0.0	2.0	0.0	28.0	80.0	0.0	0.0	0.0	20.0
	La	0.0	35.1	15.5	14.8	34.6	0.0	94.0	1.0	0.0	5.0	0.0	0.0	36.8	0.0	63.2
	U	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	89.3	1.8	2.1	2.1	4.8	0.0	16.7	19.4	19.4	44.4
Лизиметр город	Fe	61.4	8.6	10.8	9.0	10.3	55.3	12.6	19.5	6.0	6.6	0.0	20.9	31.2	22.3	25.6
	Al	55.6	12.8	14.5	8.4	8.6	45.7	18.3	19.1	7.6	9.4	0.0	22.7	31.2	21.5	24.6
	Cu	37.1	15.4	17.3	12.5	17.8	37.2	13.5	16.3	12.7	20.2	0.0	25.2	22.5	21.6	30.7
	Ni	11.6	0.0	36.4	17.9	34.1	65.2	5.0	8.4	0.0	21.3	0.0	21.1	19.5	20.7	38.7
	Pb	47.1	11.4	13.0	4.3	24.2	71.2	9.8	9.0	2.7	7.4	85.0	0.0	5.0	10.0	0.0
	Zn	14.3	17.5	20.4	17.0	30.8	22.9	14.2	18.3	16.1	28.4	5.0	15.0	0.0	0.0	80.0
	La	49.5	12.3	15.2	10.7	12.3	72.8	6.8	8.3	4.7	7.4	0.0	27.4	21.1	20.6	30.9
	U	64.9	6.1	12.3	6.2	10.5	96.1	0.4	1.6	0.0	2.0	0.0	28.0	13.1	22.4	36.5
Оз. Валдайское	Fe	83.1	0.0	6.3	1.6	9.0	52.1	13.2	13.1	10.9	10.7	0.0	23.7	18.6	23.6	34.1
	Al	73.9	10.1	0.0	15.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	16.8	15.2	68.0
	Cu	0.0	7.8	0.0	17.2	74.9	0.0	12.5	5.4	23.3	58.8	0.0	9.2	2.9	0.4	87.5
	Ni	0.0	28.3	15.9	13.8	42.0	65.4	7.5	0.0	9.0	18.1	0.0	15.2	18.0	16.1	50.7
	Pb	50.0	0.0	0.0	0.0	50.0	91.2	5.1	0.0	0.0	3.7	0.0	89.3	4.0	1.2	5.5
	Zn	0.0	4.6	7.0	27.3	61.1	36.8	16.3	1.6	8.1	37.2	0.0	16.7	19.4	19.4	44.4
	La	51.4	13.3	3.0	8.2	24.1	0.0	30.3	0.0	32.0	37.7	0.0	30.0	20.0	25.0	25.0
	U	0.0	21.0	11.4	23.4	44.1	91.4	1.7	1.2	2.2	3.4	0.0	17.1	21.6	20.1	41.2

распределения элементов к более растворимым соединениям.

Дискриминантный анализ (рис. 2) основанный на полученных разноразмерных формах нахождения элементов отчетливо показал вклад геохимических факторов – лес/город. Общий генезис – гумусированный объект (почва, озеро), высокие степени распределения по органическим формам железа, алюминия и др. ионов переходных металлов отражены на рис. 2 как некоторая общая система лизиметр лес – озеро Гусиное (в центре).

Более сложная ситуация с оз. Валдайское и лизиметр город, показывает не такое сродство (идентичность) вода озера и лизиметрических вод. Тем не менее, некоторая схожесть между изменения форм металлов по сезонам прослеживается согласно таблице и рис.

Наибольшее различие в каноническом анализе вносят взвешенные формы железа, алюминия, меди (коэффициент 10–15), связанные к комплексам с органическими веществами (0.45–0.2 мкм) никель, лантаноиды, железо (коэффициента 8–10) и не-

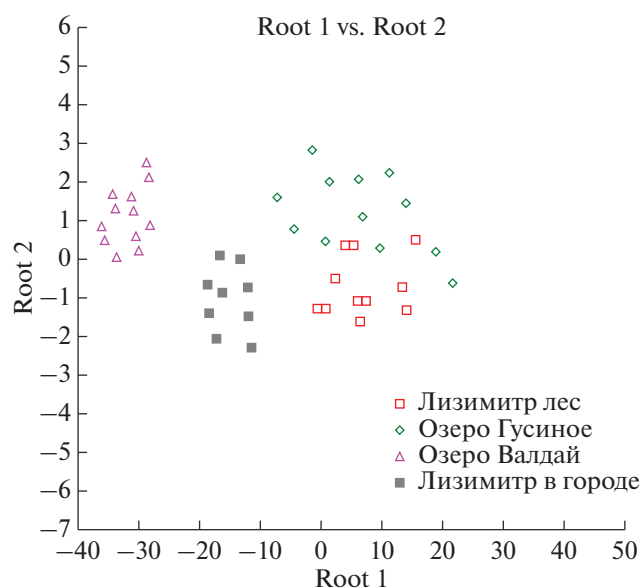


Рис. 2. Дискриминантный анализ с канонической визуализацией для водных объектов Валдайской Возвышенности.

органические формы свинца и актиноидов (коэффициент 9–10).

Рассматривая сезонные аспекты распределения элементов по формам можно отметить, что для менее гумусированных объектов Валдайской Возвышенности наиболее характерно смещение форм в сторону растворимых соединений. Для вод лесной зоны — смещение связано с балансом аллохтонного и автохтонного веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования указывают на влияние геохимических факторов — расположение водного объекта и особенности почвообразующих пород; а также сезонного Т фактора на распределение элементов по формам.

В после зимний сезон (отбор проб в мае) большинство элементов преимущественно распределены в крупнодисперсных фракциях, тем не менее, для ионов железа и алюминия характерны высокомолекулярные комплексные соединения. В большей степени связи ионов металлов с гумусовыми веществами проявляются в водах оз. Гусино и вод лизиметра лесной зоны.

Доминирующая роль аллохтонного органического вещества выявлена с июля и по ноябрь в первую очередь для вод оз. Валдайское, что снижает долю нелабильных форм нахождения элементов, т.к. по сравнению с комплексами металлов с гумусовыми веществами, более низкомолекулярные органические соединения не такие прочные.

В осенний сезон выявлено явное смещение разноразмерных форм в сторону более растворимых соединений (менее 0.45 мкм).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дину М.И. (2017) Формирование органических веществ гумусовой природы и их биосферные функции. *Геохимия* (10), 917-933.
- Линник И.А., Набиванец Б.И. (1986) *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Л.: Гидрометиздат, 272 с.
- Лукина Н.В., Полянская Л.М., Орлова М.А. (2008) *Питательный режим почв северотаежных лесов*. М.: Наука, 342 с.
- Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841-862.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* 55(10), 841-860.
- Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. М.: Высш. Школа, с. 528.
- Перминова И.В. (2000) Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых веществ. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, 359 с.
- Родюшкин И.В. (1995) Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера: Дис. ... канд. геогр. наук. СПб. 161.
- Соколов Ю.Н. (2012) Генеральный план муниципального образования Валдайское городское поселение Валдайского района Новгородской области. Природные условия и оценка состояния окружающей среды. Материалы по обоснованию: Великий Новгород, (2), 13-23.
- Dinu M.I. Formation of organic substances of humus nature and their Biospheric properties. *Geochem. Intern.* 55(10), 911-926.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th ed. American Public Health Association (APHA); Washington, DC.