

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СТОКА

© 2020 г. Ю. В. Алехин^а*, Е. А. Ивлева^а, С. М. Ильина^а, Л. З. Лакштанов^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: alekhin@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 11.09.2019 г.

После доработки 29.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

Ранее авторами были развиты принципы фильтрационного разделения водных проб с высоким содержанием коллоидов на размерные фракции методом каскадной фильтрации и изучении их миграции с микроэлементами. Результаты изучения совместной миграции большого числа элементов (до 40–60) и ОВ речного стока показали высокую перспективность метода при выделении размерных фракций, при поиске устойчивых геохимических ассоциаций микроэлементов, различно адсорбированных на взвесах. Фильтрация с использованием до 7–11 номиналов фильтров при последовательно уменьшающемся диаметре пор оказалась также эффективным способом изучения комплексобразования микроэлементов с РОВ водных объектов. Однако, использование мембранных фильтров из органических материалов различной природы (капрон, лавсан, модифицированная нитроцеллюлоза и др.) имеет свою специфику, ограничения, связанные не столько с адсорбционной активностью мембран, сколько с быстрым забиванием пор мембран гелеобразным аморфным осадком. Эта статья посвящена анализу результатов нового метода непрерывной гель-фильтрации.

Ключевые слова: фильтрация, непрерывная фильтрация, коллоидное вещество, органическое вещество, микроэлементный анализ, трековые мембраны, процент выведения микроэлементов с коллоидами

DOI: 10.31857/S0016752520080038

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время анализ недостатков методов каскадной фильтрации с заменой разделяющих перегородок привел нас к рассмотрению нового и эффективного способа исследования динамики разделения на узкие размерные фракции без замены исходной перегородки, где функции основной разделяющей мембраны выполняет непрерывно формирующийся слой гелеподобного осадка в режиме “непрерывная гель-фильтрация”. Процесс фильтрования через такой слой осадка как разделяющую мембрану имеет ряд характерных особенностей и очевидных преимуществ. При забивании пор исходной перегородки, в том числе коллоидными фракциями и увеличении толщины осадка кека (Алехин и др., 2012; Howe et al., 2002; Yuan et al., 1999) наблюдается асимптотическое замедление объемной скорости фильтрации, которое можно линеаризовать с помощью функций нормировки: $\lg D - \lg V_f$ и D^2/d^2 (рис. 1а–1г).

Использование нормировочной функции $D^2/d^2 = V_{f(\text{тек. знач.})}/V_{f(\text{исх. знач.})}$, где D – изменяющийся во времени эффективный гидравлический

диаметр пор пористой среды при текущей величине объемного расхода, V_f , среднем исходном известном геометрическом диаметре поры, d , и многократно определенном начальном объемном расходе по дистиллированной воде, $V_{f(\text{исх. знач.})}$, позволяет определять эффективный гидравлический диаметр с необходимой степенью дискретности. Все расчеты D и обработку данных по времени зависимой величине V_f надо вести при фиксированной и неизменной величине гидравлического напора, найденной через высоту столба жидкости при фильтрации на разряжении 0.05–0.3 р (атм.). Такой же аппарат расчетов при знании начального расхода по дистиллированной воде и знании заявленного номинала среднего диаметра пор может быть применен для любых фильтров со сложной геометрией порового пространства (рис. 2). Обычно гидравлический диаметр используется как характеристика сечения фильтрационного потока в расчетах безразмерных критериев Re , Nu , Pe .

Смоченным периметром P (см), в общем случае, называется та часть периметра живого сечения потока, которая соприкасается с ограждаю-

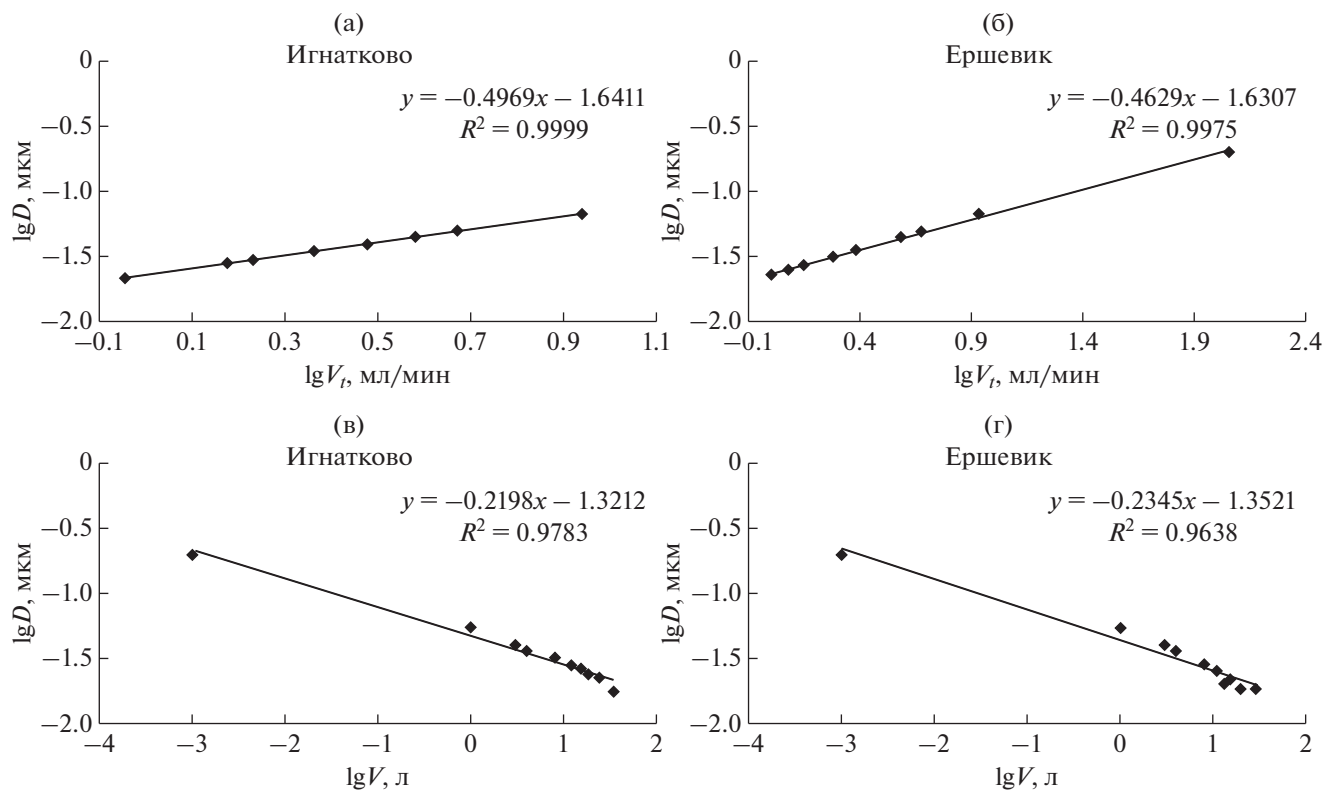


Рис. 1 (а–г). Нормировочные функции для определения гидравлических диаметров коллоидных частиц. При больших объемах фильтрации забивание пор приводит к проявлению осмотических эффектов.

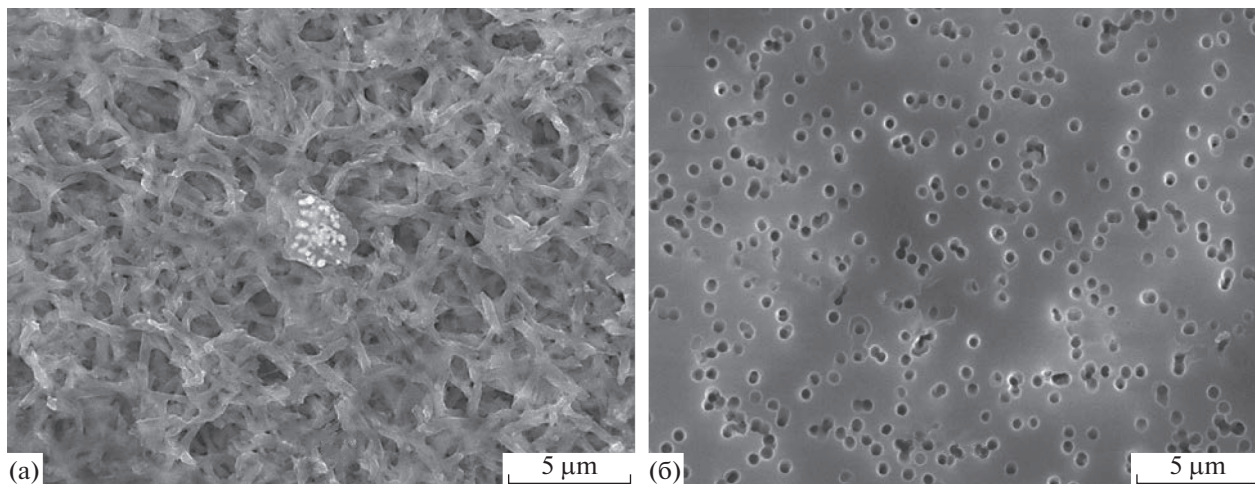


Рис. 2. Электронные микрофотографии мембран с номиналом пор 0,45 мкм, снятые на сканирующем электронном микроскопе (Jeol JSM-6480LV). (а) – полиамидная мембрана, (б) – верхний слой ПЭТФ – мембраны (полиэтилентерефталат).

щами стенками. В нашем конкретном случае – это всегда длина окружности единичной трековой поры в мембране, но в общем случае для любой трехмерной пористой среды, например, в АЦМ (ацетат–целлюлозная мембрана) и всегда лишь среднее, трудно определяемое значение,

которое соответствует длине линии границы, разделяющей пористый каркас и поровый объем. Периметр, P , становится малопродуктивной величиной, и не однозначно характеризует размер пор и пористость. В этом случае появляется необходимость в тестовой калибровке размера

пор через диаметры проходящих (или не проходящих) молекул, обычно, сферических “глобулярных” белков, хорошо изученных в биохимии, генетике, фармацевтике. В случае фильтрации природной воды использование глобулярных белков невозможно из-за наличия органических молекул в самой воде. Но, оказалось, что есть возможность корректного решения задачи без использования тестовых молекул известного размера.

Гидравлический диаметр для поры — это отношение учетверенной площади живого сечения к смоченному периметру $D = 4S/P$, так что лишь для случая цилиндрических пор треновых фильтров, гидравлический диаметр совпадает с геометрическим, так как $S = \pi R^2$ (или $1/4\pi d^2$), а смоченный периметр, P (см), равен длине окружности исходной цилиндрической поры, и $P = \pi d$. Мы принимаем, что при забивании пор осадком коллоидных фракций, величина смоченного периметра, P не изменяется, то есть все расчеты проводятся в формализме гелевой модели и закона Дарси. В этом случае учитывается только исходный периметр, ограничивающий пору. При таком подходе фаза коллоидного геля не рассматривается в качестве автономной. В режиме фильтрации через гель (при фильтрации частиц коллоидов) и при постоянном дополнительном образовании осадка геля на поверхности перегородки из раствора коллоида изменяется только площадь проходного сечения, S , то есть сечение потока, так как гель долго сохраняет ненулевую остаточную проницаемость. Количество жидкости, проходящее через живое сечение в единицу времени, то есть объемный расход может быть легко выражен и как массовый, или весовой. Постепенное (и продолжающееся) забивание пор фильтра новыми порциями исходного фильтранта при таком режиме фильтрации означает, что мы имеем динамическую мембрану переменной проницаемости, когда живое сечение потока экспоненциально падает во времени. Важно, что переменная величина живого сечения потока может быть однозначно связана с изменениями гидравлического диаметра при изменении объемного расхода. Но, в общем случае мембранных материалов, гидравлический диаметр — это условный параметр для оценки сопротивления потоку среды транспорта с разными конфигурациями элементарных линий токов при случайном распределении размеров и конфигураций пор.

Детальное экспериментальное исследование с анализом закономерностей эволюции группового микроэлементного состава в нескольких классах континентальных вод с акцентом, особым вниманием к фракциям коллоидной размерности — это основная задача нашего экспериментального исследования. Интерес, методическое внимание к исследованию фракций именно коллоидной раз-

мерности вызван и оправдан несколькими причинами. Этот динамичный пул являетсяместилищем главной доли микроэлементов (до 80–95%) природных вод, но процессы трансформации и перераспределения микроэлементов в триаде: растворенные формы—коллоиды и взвеси—донные отложения являются слабо изученными, иногда загадочными, в части конкретных механизмов и существа процессов перехода. В наших последних исследованиях был достигнут значимый прогресс в развитии теории выделения и в изучении узких размерных фракций. Это поставило задачу развития коллоидной геохимии природных вод на основе практики непрерывной фронтальной фильтрации как важного направления. Тем не менее, эксперименты по выделению размерных фракций осуществлялись сочетанием методов каскадной и непрерывной фронтальной фильтрации и диализа при решении главных задач гидрогеохимии: 1. Накопление новых результатов при исследовании локальных различий в коэффициентах водной миграции для характерных групп микроэлементов в виде ионных форм, наноразмерных комплексов, частиц взвесей и коллоидов в реках и озерах бореальной и арктической зон России, а также в пробах из горных рек Осетии. 2. Геохимические исследования главных трендов изменения валентных форм транспорта, особенностей группового и полного химического состава, а также процессов, контролирующих источники поступления и миграцию микроэлементов в составляющих континентального стока. 3. Сравнение основных особенностей состава частиц коллоидной размерности в гидродинамически различных типах континентальных вод, но в первую очередь, пресных и ультрапресных, а также в поверхностных, почвенных и поровых водах кор выветривания с особым вниманием к смене форм миграции элементов. 4. Объективный анализ изменений состава континентального стока в размерных фракциях, в первую очередь, в отношении источников поступления, изменения форм миграции и накопления для широкого круга микроэлементов проводится с помощью большого набора лабораторных, и полевых инструментальных методов, разработанных авторами приемов проведения работ по выделению узких фракций коллоидной размерности, в том числе из донных отложений, и новых адекватных методов разделения, коллоидных новообразований, при их взаимных трансформациях в силу локальных различий в гидрохимической обстановке при миграции с органическим веществом (ОВ), в водах областей с контрастными гидродинамическими обстановками. Фактически, эти работы по оценке доли частиц коллоидной размерности в водоемах целесообразно анализировать на первом этапе создания нового метода на примере стационарных озер с различной степенью трофности. В

этом случае, исключая периоды планктонного цветения вод, результаты исследования молекулярно-массовых распределений достаточно стабильны по годам и сезонам. В данной работе в рассмотрение включены два депонирующих озера: дистрофное болотное оз. Игнатково и эвтрофное оз. Ершевик при незначимости вкладов плоскостного почвенного смыва и инфильтрации подземных вод. Для этих объектов нами ранее накоплен значительный объем данных по вариациям микроэлементного состава в течение нескольких лет, полученных методом каскадной фильтрации. Было принципиально важным сравнить эти результаты с данными, получаемыми новым методом, то есть методом гель-фильтрации (метод CFMF – непрерывной фронтальной гель-фильтрации без замены фильтрующей перегородки). Такая методология позволяет объективно исследовать геохимические циклы микроэлементов и мощность потоков обмена между геохимическими резервуарами в ряду растительность–почвы–поровые растворы–воды первичной гидрографической сети–терминальные и депонирующие водоемы, что является главной исследовательской проблемой, решаемой с помощью анализа микроэлементов во всех фракциях коллоидной размерности как маркеров и индикаторов.

Для изучения распределения органического вещества и микроэлементов в природных водах по размерным фракциям применяли метод каскадной фильтрации с последующим анализом содержания большого числа микроэлементов в выделенных фракциях природных вод методом ИСП-МС. Получены данные о молекулярно-массовом распределении органического вещества и связанных с ним микроэлементов в природных водах методом ВЭЖХ. Обработка данных методами факторного и корреляционного анализа позволила выделить несколько групп элементов по степени корреляции их содержания с содержанием РОУ, Fe и Mn. Сохранение РОУ и ОВ коллоидных фракций контролировалось сравнением экспериментальных результатов, полученных в контрольных опытах и после жесткого ультрафиолетового облучения. Осадки на фильтрах сохранялись при -20° . При хранении контрольных водных проб фильтратов эффекты их микробиологического преобразования не отмечены.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения экспериментов была взята вода из 2 различных водных объектов (оз. Ершевик и оз. Игнатково). Вода для проведения анализов была отобрана в летний период 2015–2017 годов. Фильтрация проводилась без приложенного внешнего давления в лабораторных условиях (безнапорная фильтрация на слабое разрежение 0.1 атм.). Пробы первоначально были отобраны в

5 литровые пластиковые канистры. Дальнейшая фильтрация проб происходила с отбором отфильтрованных проб в 50 мл пробирки. Выборочно пробы были проанализированы на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELEMENT-2.

Первоначально развитый подход был реализован для мембран ФиТреМ (<http://www.fitrem.ru>), – цилиндрические поры известной проницаемости трекового фильтра по дистиллированной воде, постоянном гидравлическом напоре, известных диаметре пор и стартовой пористости, то есть задача сводилась к простому пересчету расхода в значения гидравлического диаметра для любого момента времени, найденного, в том числе, через объемы фильтратов проб и объемную скорость потока. Динамика изменения расхода для всех проб, содержащих коллоиды, была строго экспоненциальная, если выполняется ряд требований и сравниваются изменения объемной скорости с объемом фильтрата за тот же интервал времени (рис. 3а, 3б).

По нашему мнению, не следует ожидать появления новых закономерностей в падении скорости фильтрации через гель, т.е. в изменении проницаемости фазы геля в отношении к молекулам воды. Она асимптотически стремится к пределу, определяемому просто диаметром мономеров воды (растворителя), т.е. 2.9×10^{-8} см (2.9 \AA). Этот правильный и естественный предел позволяет дать физическое ограничение нормировочной функции и использовать его (рис. 3) для оценки необходимых объемов фильтрации. Однако, этого уже нельзя сказать о растворенных компонентах с другими, и как правило, с большими диаметрами комплексных ионов, молекул. Для таких растворенных компонентов и намного раньше физического предела для воды проявляются стерические ограничения, то есть ситовые эффекты, и может проявиться их иная подвижность в силу различий в величинах коэффициентов задержки в мембране и перед мембраной. Это происходит в интервале размеров пор $10\text{--}100 \text{ \AA}$ ($\sim 10^{-6}$ см и менее), т.е. это закономерное явление, и оно всегда наблюдается при фильтрации через поры диаметром меньше 0.01 мкм (100 \AA) (Howe et al., 2002). Явление такой же задержки для макромолекул, например, гуминовой кислоты, будет наблюдаться уже при заметно больших диаметрах пор (Yuan et al., 1999). Если объемный расход уменьшился в 100 раз, что соответствует такому же уменьшению площади живого сечения, то при этом гидравлический диаметр уменьшается в 10 раз, в силу квадратичной зависимости между площадью живого сечения поры и ее диаметром. Забывание поры исходного диаметра 0.2 мкм осадком геля при уменьшении потока в 100 раз соответствует уменьшению среднего гидравлического диаметра до 0.02 мкм. При этом начальная пористость,

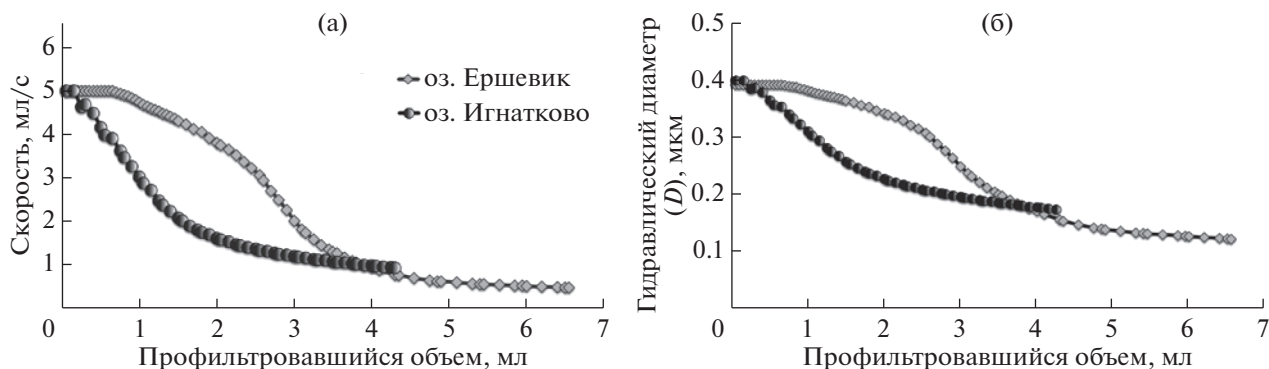


Рис. 3. Зависимости объемного расхода (а) и гидравлического диаметра (б) для изученных объектов с разными вкладами частиц известной размерности коллоидов.

равная в среднем 7.5% (колебания 6.8–8.2%) для фильтра ФиТреМ-0.4 мкм уменьшается также в 100 раз, то есть до 0.075%. Оценим реальность этой величины и количество гелевого осадка в пластине лавсанового фильтра толщиной 10 мкм и числом пор (отверстий) $7.5 \times 10^7/\text{см}^2$. Площадь фильтрующей поверхности стандартного фильтра близка к $(6.0 \times 19.3 \times 2 \text{ см}^2)$ 231.6 см^2 , что при общем количестве пор 1737×10^7 ($7.5 \times 10^7 \text{ см}^2 \times 231.6 \text{ см}^2$) соответствует проективной площади всех пор пластины 17.37 см^2 (7.5%). Объем порового пространства пластины фильтра при толщине мембраны 10 мкм равен 0.0174 см^3 . Пренебрегая малой остаточной пористостью фильтра, учитывая обычную плотность гуминовых кислот как 1.5 г/ см^3 , мы получим в итоге расчетную емкость пор мембраны для осадка как 26.1 мг ОВ гуминовой природы еще до формирования толстого слоя кека (рис. 3) на поверхности. При обычных для вод рек и озер концентрациях РОВ в 20–30 мг/л (обычных для вод этого типа и 50% массовой доле взвеси гуминовой кислоты коллоидной размерности для практически полного забивания пор достаточно фильтровать 1–2 литра. На самом деле, начальная рыхлость осадка ОВ в порах позволяет достичь полного перехода в режим фильтрации через коллоидный гель после отбора первых 3–5 литров. Однако, если основной задачей является выделение таких количеств взвесей, которые необходимы для последующих исследований и других препаративных работ, надо медленно, без перемешивания, фильтровать пробу объемом 50–100 л, что займет 3–5 суток.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Остановимся еще раз на важности определения объемного расхода по дистиллированной воде. Хотя у трековых лавсановых мембран все поры в идеальном случае являются “калиброванными” (характерна довольно малая дисперсия диамет-

ров одиночных пор по размерам, в 5–10%), но они не являются мембранами с однородным распределением пор, так как велика доля кластерных слипаний пор. По результатам статистической обработки фильтров выяснилось, номиналы фильтров не соответствуют паспортным значениям, и для каждого используемого фильтра требуется обязательный контроль исходной объемной скорости фильтрации по дистиллированной воде. Для полного обоснования возможности использовать мембраны ФиТреМ при выделении узких размерных фракций гель – фильтрацией, была проведена статистическая обработка самих фильтров. Новые фильтры были сняты на растровом электронном микроскопе. Для того чтобы рассчитать площадь пор и их распределение по геометрической форме (одинарные и слипшиеся) для трековой мембраны была использована программа STIMAN (Соколов и др., 2004). Эта программа позволила определить соотношение слипшихся пор и одинарных через коэффициент формы. Поры были приняты эллипсоидальными и считали отношением малого диаметра к большому. Если коэффициент близок к единице, его можно считать почти идеально круглым, то есть пора является одинарной. Для мембраны с диаметром пор 0.2 мкм, в среднем процент одинарных пор составил 61% и суммарно-слипшихся 39% (из них сдвоенных – 23% отн., строенных – 9%, учетверенных – 7% отн.), для мембраны с номиналом 0.4 мкм доля одинарных пор составила 70% и суммарно-слипшихся 30% (из них сдвоенных 20% отн., строенных – 6% отн., учетверенных – 4% отн.) (рис. 4).

В дальнейшем по ним была рассчитана площадь одинарных пор 0.058 мкм^2 (3302 определений), а для слипшихся составило 0.128 мкм^2 (2073 слипшихся пор) и для всех пор 0.086 мкм^2 для фильтров 0.2 мкм; а для фильтров с диаметром пор 0.4 мкм: для одинарных пор 0.152 мкм^2 (1576 определений), для кластеров 0.181 мкм^2 (702 слипшихся

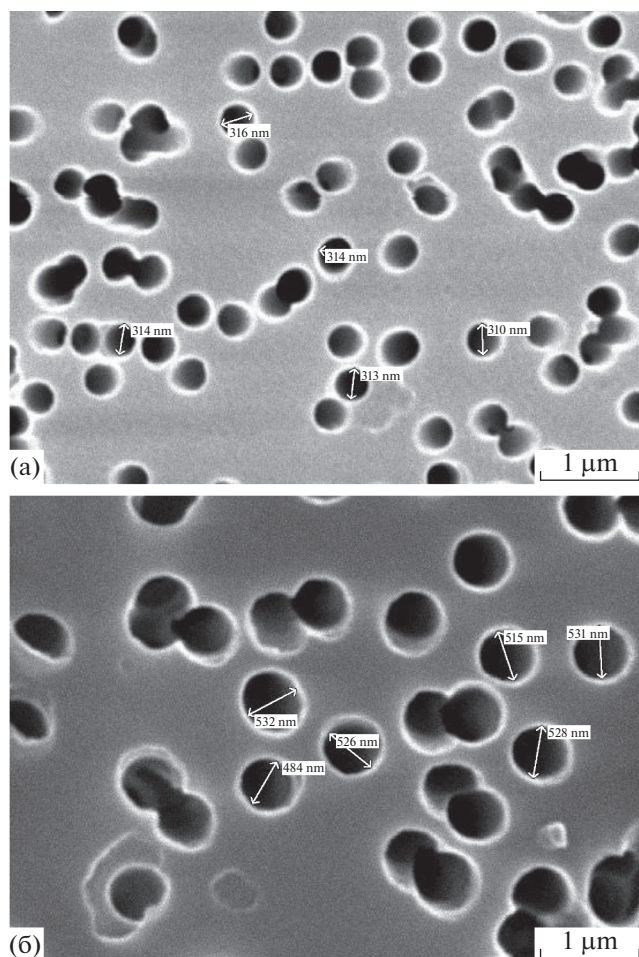


Рис. 4. (а) – ПЭТФ-фильтр с диаметром пор 0.2 мкм, (б) – ПЭТФ-фильтр с диаметром пор 0.4 мкм

пор), для всех пор 0.222 мкм^2 . При пересчете полученных данных на средний эффективный диаметр пор по всем фильтрам, мы получили, что вместо заявленного для фильтров номинала 0.2 мкм: для одинарных пор мы имеем 0.27 мкм, для слившихся – 0.38 мкм при среднем для всех пор 0.31 мкм, а для фильтров с номиналом 0.4 мкм мы имеем: для одинарных пор – 0.49 мкм, для слившихся 0.6 мкм и среднее для всех пор составило 0.53 мкм. Замеры размеров пор при электронном микрокопировании соответствуют размерам по дан- ным рис. 5.

Принципиальное отличие развитого динамического подхода – перманентное фильтрование исходного коллоидного раствора, но по определению, всегда равновесного с истинно растворенными формами элементов, которые частично находятся на взвеси в адсорбированном состоянии. Следствием такого процесса является выведение на фильтре частиц коллоидной размерности, но лишь с той долей микроэлементов, которая именно на них адсорбирована. Поэтому кривые изме-

нения концентрации от времени (и от общего объема фильтрата) также имеют вид закономерных асимптот (рис. 6–15), где нижним пределом для микроэлемента является его стационарная концентрация, и именно в истинно растворенной форме. На рис. 6–15 представлены графики изменения содержания элементов (на левой у– координате отложены концентрации малых элементов, а на правой, вспомогательной оси – графики скорости фильтрации. Как можно заметить, часть элементов ведет себя консервативно – концентрация не изменяется по мере фильтрации (P, V, Co, Pb, Ti, Cs). Другая – соответствует предложенной модели выведения: концентрации этих элементов асимптотически уменьшаются по мере фильтрации (As, V, Cr, Co, Zr, Mo, Cd, Sb), вместе с задержкой той части микроэлемента, что адсорбирована на более крупных коллоидных частицах.

Важной задачей при обработке экспериментальных результатов является корректное и наглядное отображение динамики выведения той доли элемента, которая адсорбирована на коллоидной взвеси. Проще всего это осуществлять в координатах $\Delta C - D$, где $\Delta C = C - C_0$. Но предпочтительно использование графиков функции $C/C_0 - \lg D$ при найденной высокой линейности зависимости между $\lg D$ и $\lg V$, являющейся следствием того, что гидравлический диаметр D и объемный расход подобным образом зависят от объемной скорости V (при уменьшении живого сечения потока).

Общий динамический пул является вместилищем основного количества микроэлементов (до 80–95%) природных вод, но процессы трансформации и перераспределения микроэлементов в триаде: растворенные формы – коллоиды и взвеси – донные отложения являются слабо изученными, иногда загадочными, в части конкретных механизмов и существа процессов перехода. В исследованиях 2016–2018 годов был достигнут значимый прогресс в развитии теории выделения и в изучении узких размерных фракций в формализме гель-фильтрации частиц коллоидной размерности. Это поставило задачу развития коллоидной геохимии природных вод на основе практики непрерывной фронтальной фильтрации как направления исследования молекулярно-массовых распределений (ММР), причем использование формализма гелевых моделей, закона Дарси позволяет наиболее просто выразить зависимости задержки элементов от величин гидравлических диаметров, изменяющихся во времени. Плавные асимптотические кривые (темные линии на рис. 6–14) отражают динамику уменьшения гидравлических диаметров пор при их кольматации в результате гель-фильтрации, что соответствует всегда параллельному уменьшению объемной скорости; ломанные серые кривые – свидетельство уменьшения

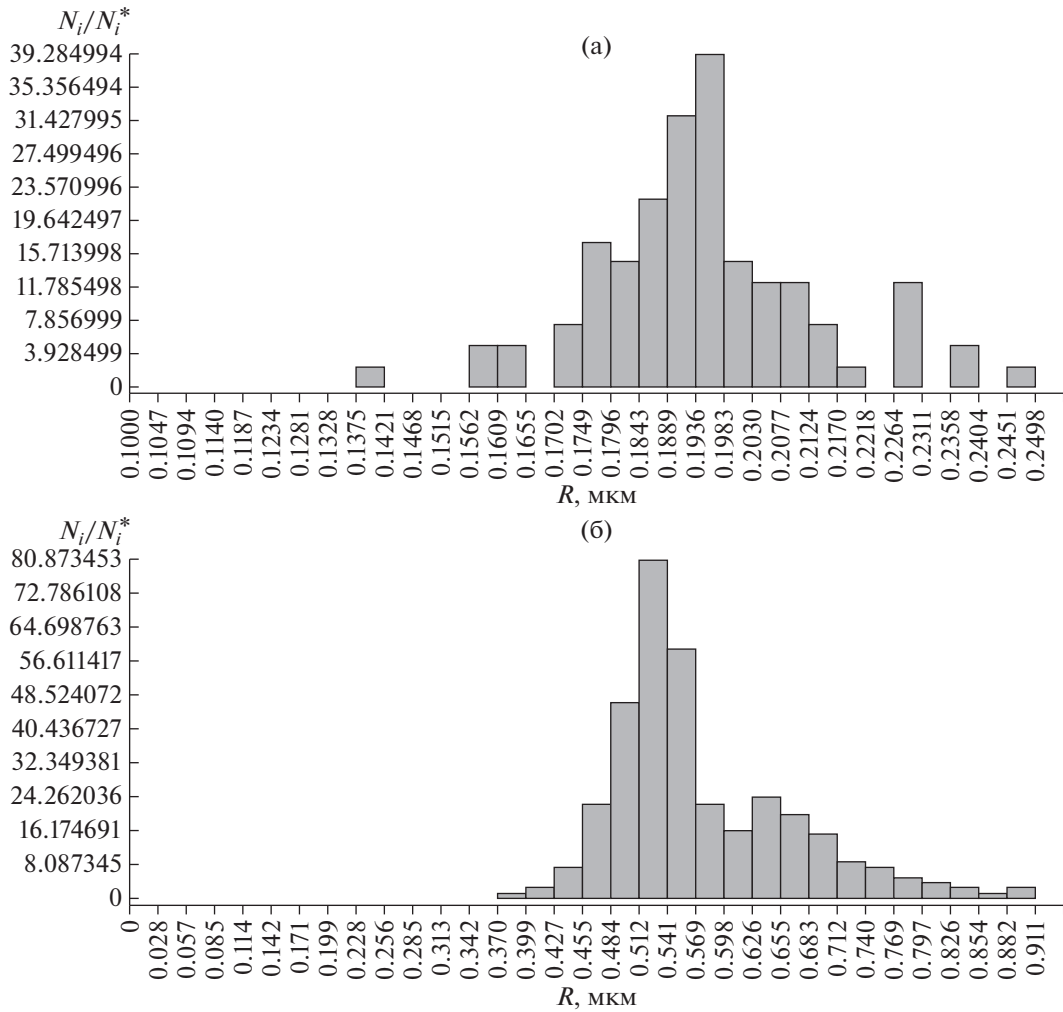


Рис. 5. Гистограммы распределения размеров пор для заявленных номиналов пор: (а) – фильтр 0.2 мкм; (б) – фильтр 0.4 мкм.

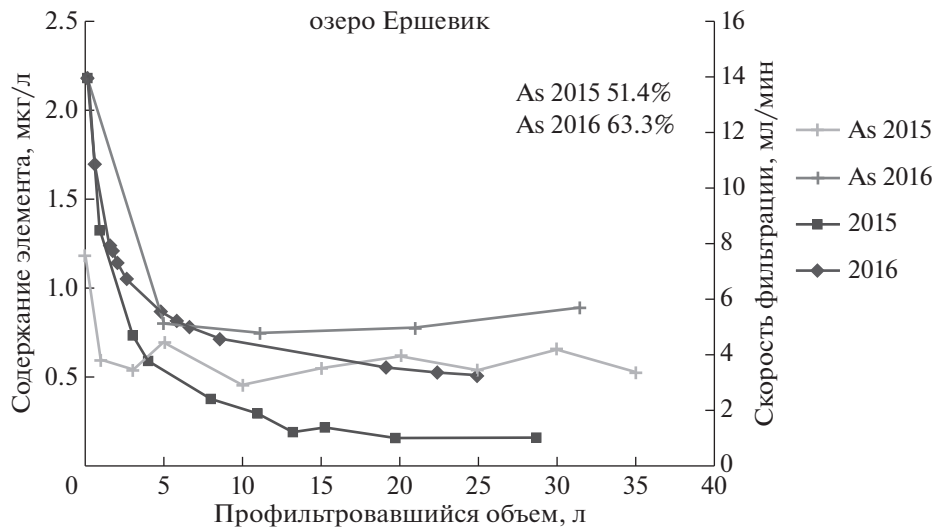


Рис. 6. Концентрационная зависимость для As в оз. Ершевик по данным 2015 и 2016 годов.

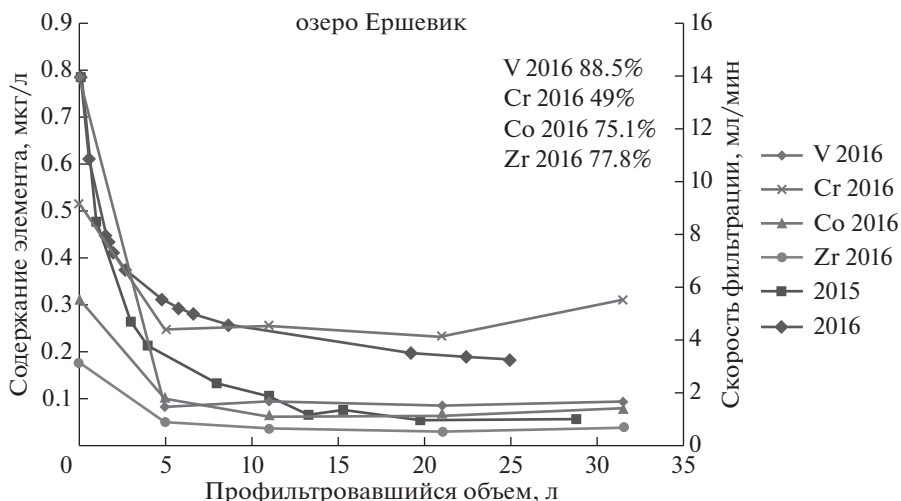


Рис. 7. Кривые выведения V, Cr, Co, Zr по данным экспериментов (оз. Ершевик, 2016).

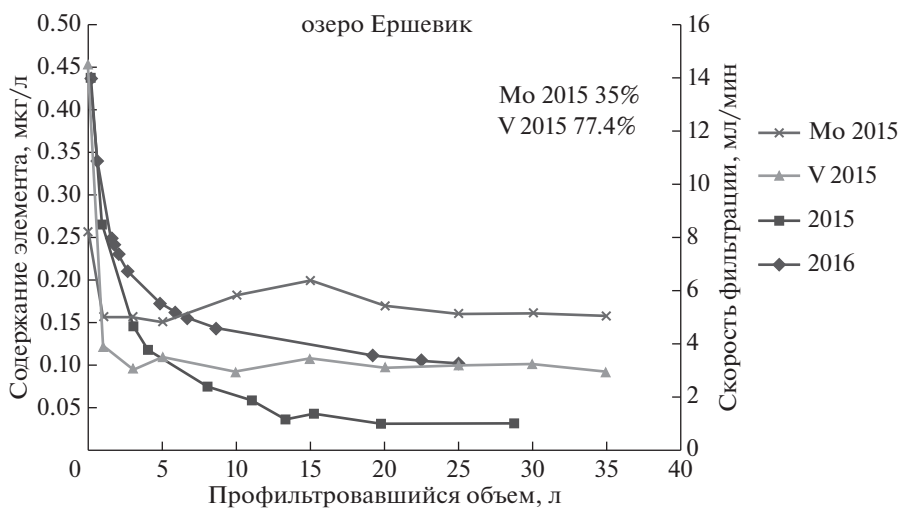


Рис. 8. Кривые и процент выведения V и Mo (непрерывная фильтрации, оз. Ершевик, 2016).

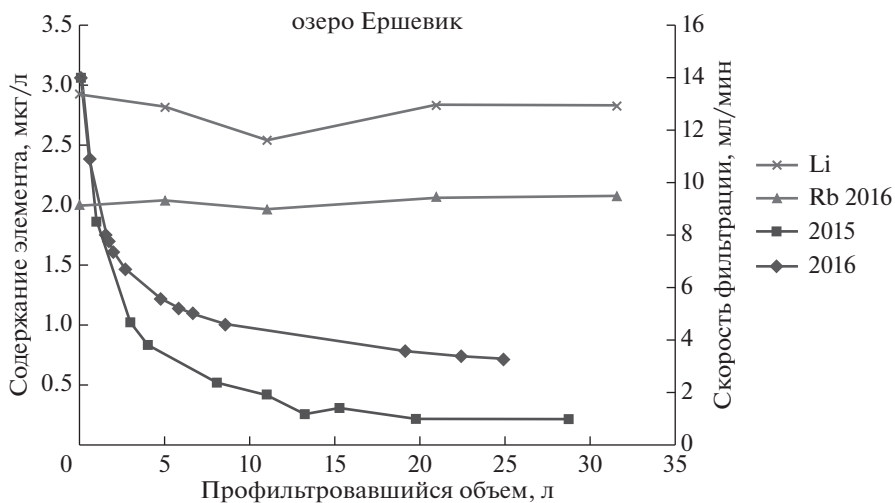


Рис. 9. Консервативное поведение Li (2015) и Rb (2016) при непрерывной фильтрации.

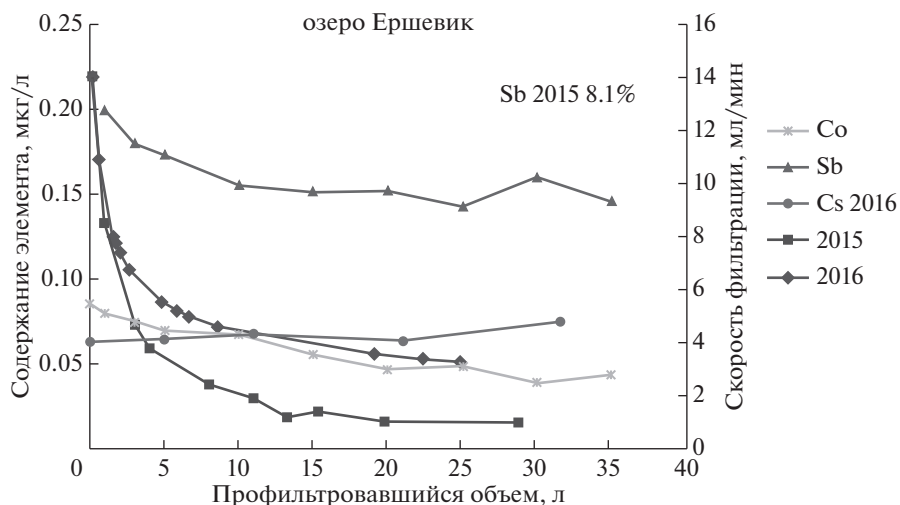


Рис. 10. Концентрационные зависимости для Co, Sb, Cs в оз. Ершевик (2015 и 2016).

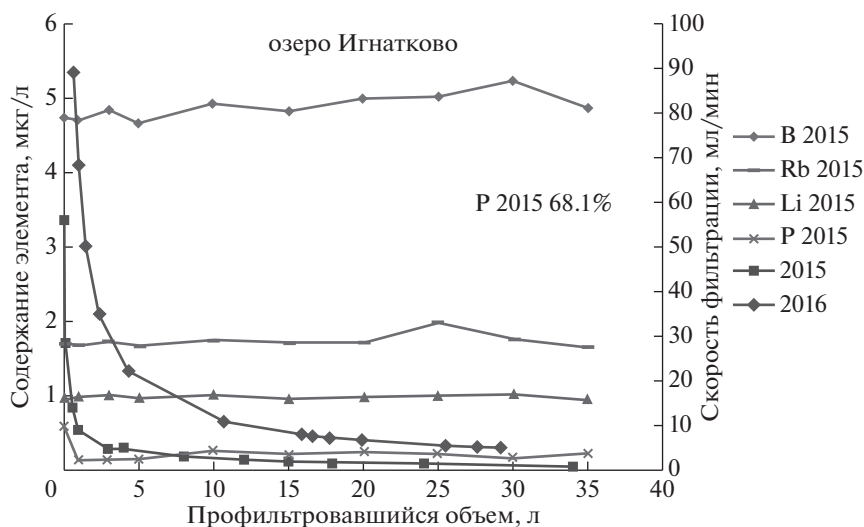


Рис. 11. Пример консервативного поведения B, Rb, Li, P в оз. Игнатково (2015).

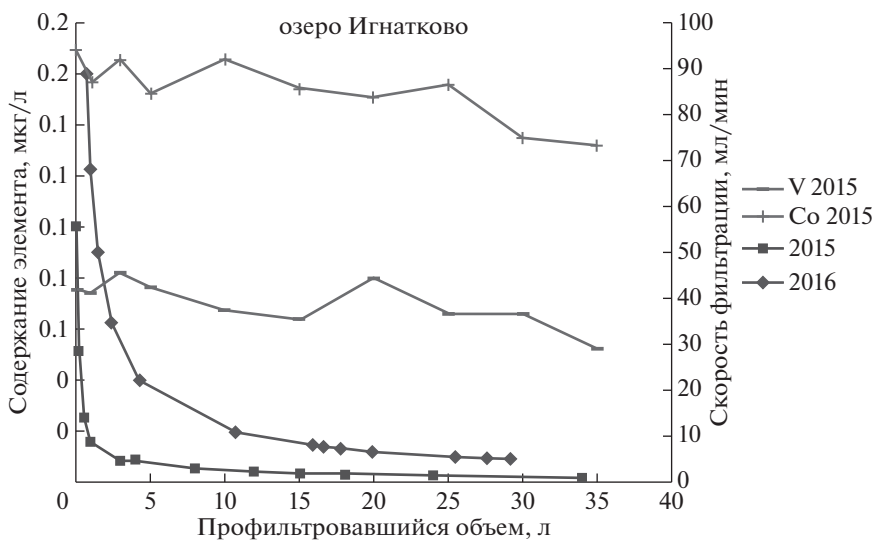


Рис. 12. Пример слабо консервативного поведения V и Co в оз. Игнатково (2015).

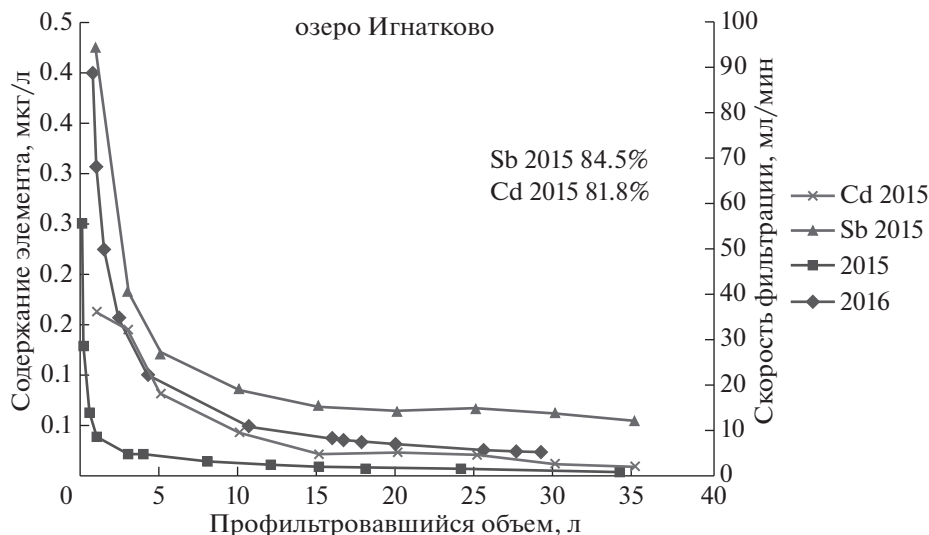


Рис. 13. Кривые выведения Sb и Cd при непрерывной фильтрации (Игнатково, 2015).

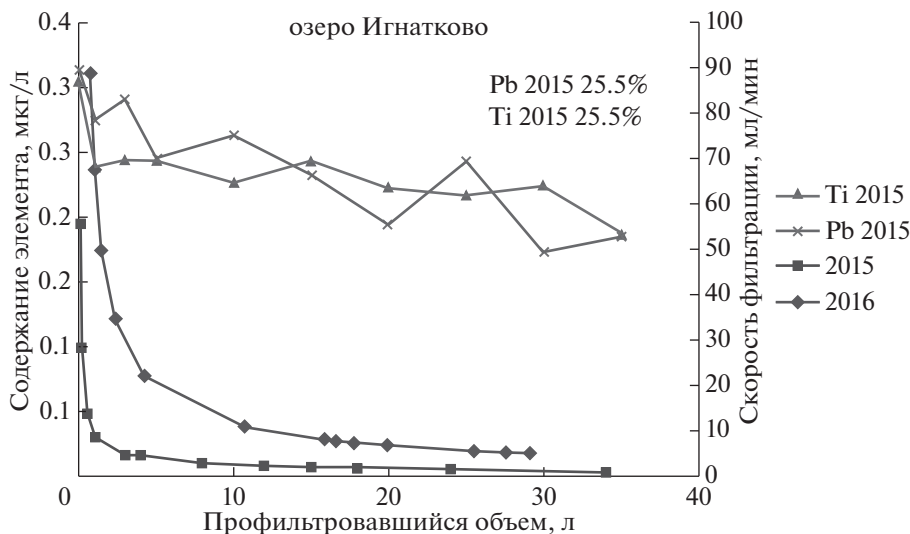


Рис. 14. Кривые выведения Pb и Ti при непрерывной фильтрации (Игнатково, 2015).

концентраций (или их неизменности для консервативных не сорбируемых элементов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение результатов и возможностей методов анализа в вариантах непрерывной и каскадной фильтрации дает основания считать, что детальное изучение фракций коллоидной размерности лучше проводить непрерывной фильтрацией, когда основные закономерности задержки (т.е. выведения из фильтранта в поры и формирующийся слой осадка) корректнее исследовать на динамических мембранах, в качестве которых выступает сама гель-фаза с коллоидами перманентно уменьшаю-

щегося диаметра. Только применение такого подхода гарантирует изучение молекулярно-массового распределения коллоидов с несмещенными оценками размеров частиц, и их долями по фракциям крупности. В сочетании с анализом микроэлементного состава последовательных фильтратов мы получаем возможность на объективной основе исследовать соотношение долей растворенных и коллоидных форм для широкого круга микроэлементов и водных объектов. Анализ результатов, полученных в (Alekhin et al., 2017; Ilina et al., 2010, 2013, 2016) при методическом сопровождении (Алехин и др., 2010, 2011, 2012, 2017) только способом каскадной фильтрации (при замене до 7–11 номиналов фильтров и фильтрующих перегородок из ма-

териалов различной адсорбционной и химической активности) показывает, что их использование не приводит к закономерным и легко интерпретируемым зависимостям долей микроэлементов, задерживаемых на большой серии фильтров. Затруднен, даже невозможен контроль точного размера пор, динамики их частичного забивания при такой фильтрации. Анализ мембранных явлений именно в осадке как в основной разделяющей мембране не имеет подобных существенных недостатков, а все закономерности разделения компонентов, концентрационной задержки и обретают явный смысл, простую интерпретацию. При этом мы, вслед за авторами работ (Duclos-Orsello et al., 2006) по выделению фракций ДНК- и РНК-молекул, полагаем, что простые механизмы задержки на мембранах можно рассматривать как сумму трех главных эффектов: 1) частичная коагуляция поровых каналов при D гидр. $< d$ пор; 2) полная задержка, когда $d < D$ и 3) значительное перекрывание поровых каналов по механизму “ключ-замок”, когда d пор $\sim D$ гидр., но остаточная проницаемость поровых каналов – это пример движения воды со скоростью большей, чем у задерживаемых растворенных компонентов фильтранта (ретантанта).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 19-05-00519 и № 19-35-90088.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. (2010) Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны. *Вестник Московского университета. Геология* **6**(4), 49-55.
- Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С. (2011) Опыт сравнительного анализа отдельных составляющих речного стока малых рек северной зоны и средней полосы России. *Бюллетень МОИП, отдел Геол.: МГУ* **86**(1), 59-81.
- Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С., Виерс Ж., Дроздова О.Ю. (2012) Особенности поведения редкоземельных элементов в речном стоке бореальной климатической зоны. *Бюллетень МОИП, отдел Геологический: МГУ* **87**(5), 259-281.
- Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко (Маркова) Е.А., Шипилова Е.С., Николаева И.Ю., Макаров М.И. (2017) Сравнение молекулярно-массового распределения частиц коллоидной размерности по данным каскадной и непрерывной фильтрации природных вод. *Труды ВЕС-ЭМПГ-2017*. М.: ГЕОХИ РАН, 316-320.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. (2004) Изучение характеристик микроструктуры твердых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений. *Известия РАН. Серия физическая* **68**(9), 1332-1337
- Alekhin Yu., Ilina S., Ivleva E. Continuous-flow membrane filtration (CFMF) as a new method to study the narrow size fractions of colloidal dimension. Proceedings 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1-st IAGC International Conference) E3S Web Conf. Volume 98: EDP Sciences (France), **98**, 1-5.
- Alekhin Y.V., Makarova M.A., Kozachenko (Markova) E.A., Shipilova E.S., Nikolaeva I.U., Makarov M.I. (2017) Comparison of molecular-mass distribution of particles of colloidal dimensions by data of cascade and continuous filtration of natural waters. *Experiment in Geosciences* **23**(1), 159-162.
- Duclos-Orsello C., Li W., Ho Ch.-Chi. (2006) A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **280**, 856-866.
- Ilina S.M., Alekhin Y.V., Lapitsky S.A., Pokrovsky O.S., Viers J. (2010) 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. EGU General Assembly, Wien, Austria. *Geophys. Res. Abstr.* **12**, EGU2010-6152
- Ilina S.M., Poitrasson F., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Pokrovsky O.S. (2013) Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **101**, 96-111.
- Ilina S.M., Viers J., Mialle S., Mavromatis V., Chmeleff J., Bruner P., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Isnard H., Pokrovsky O.S. (2013) Stable (Cu, Mg) and radiogenic (Sr, Nd) isotope fractionation in colloids of boreal organic-rich waters. *Chemical Geology* **304**, 63-75.
- Ilina S.M., Lapitsky S.A., Alekhin Yu.V., Drozdova O.Yu., Viers J., Pokrovsky O.S. (2016) Colloidal speciation and size fractionations of dissolved organic matter and trace elements in small subarctic watershed and its riparian zone. *Riparian zones: Characteristics, management practices, and ecological impacts*. Pokrovsky O.S. (Ed.): Nova Science Publishers Inc. United States New York, 149-180.
- Howe K.J., Clark M.M. (2002) Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3571-3576.
- Yuan W., Zydney A.L. (1999) Humic acid fouling during microfiltration. *J. Membr. Sci.* **157**, 1-12.