

УДК 544.344.9:553.251.2

## ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СОДОВЫХ ОЗЕРАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Борзенко Светлана Владимировна<sup>1</sup>,

svb\_64@mail.ru

Фёдоров Игорь Андреевич<sup>1</sup>,

fedorowia@gmail.com

<sup>1</sup> Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
Россия, 672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а.

**Актуальность** исследования обусловлена недостаточной изученностью поведения металлов в соленых озерах Восточного Забайкалья в присутствии гуминовых веществ как фактора снижения их токсичности и биодоступности.

**Цель:** выявление основных форм миграции некоторых металлов в присутствии фульвовых и гуминовых кислот в водах содовых озер Восточного Забайкалья с помощью термодинамических расчетов.

**Объекты:** гуминовые вещества, ионы металлов, содовые озера Восточного Забайкалья.

**Методы:** химический анализ водных проб содовых озер – титриметрия, потенциометрия, фотокolorиметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, пламенно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; термодинамическое моделирование с применением программного комплекса MINTEQA2 (Generic NICA-Donnan).

**Результаты.** Представлены результаты химических исследований состава природных вод содовых озер Восточного Забайкалья, проведены термодинамические расчеты с применением программного комплекса MINTEQA2 с учетом присутствия гуминовых и фульвокислот в озерных водах и установлены основные формы нахождения некоторых металлов. Показаны зависимости образования органически и неорганически связанных комплексов металлов от минерализации и pH, селективность сорбции металлов гуминовыми веществами и образование аутигенных минералов в содовых озерах, приведены индексы насыщения озерных вод по отношению к этим минералам. Установлено, что основным барьером на пути концентрирования в рассматриваемых озерах для основных катионов выступают минералы, с которыми вода находится в равновесии и даже пересыщена ими. Количество связанных в комплексы металлов и их положения в рядах определяются содержанием органического вещества, свойствами этих металлов, а также основными геохимическими параметрами среды.

### Ключевые слова:

гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвовые кислоты, содовые озера, ионы металлов, комплексообразование, сорбция, аутигенные минералы, термодинамическое моделирование.

В последние годы большое количество научных работ посвящено проблеме комплексообразования ионов металлов с гумусовым веществом (ГВ) [1–10]. Обладая макролигандными свойствами, оно вносит существенный вклад в инактивацию большинства металлов, снижая их токсичность и биодоступность [11, 12]. Селективность ионов металлов позволяет ранжировать их по склонности к сорбции ГВ в зависимости от физико-химических параметров среды их нахождения [13, 14]. В этом плане проведена огромная работа по установлению значений констант устойчивости ГВ с металлами, форм их нахождения в водах в зависимости от природной климатической зоны, определены ряды устойчивости Me-ГВ в болотно-озерных системах [15, 16]. Между тем, для рассматриваемого региона подобных исследований не проводилось.

Современные термодинамические модели [17]: Humic Ion-Binding Model VI [18], NICA model [19], на использовании которых основаны компьютерные комплексы для моделирования: WHAM-VI (MODEL VI), ECOSAT (NICA) и MINTEQA2 (Generic NICA-Donnan), позволяют с большой достоверностью моделировать биогеохимические процессы, протекающие в системе вода – горная порода – органическое вещество – газ, и определять роль ГВ в рассеивании или концентрировании металлов в природных водах.

Основная цель настоящей работы заключается в выявлении с помощью термодинамических расчетов основных форм миграции некоторых металлов и ранжировании по степени связывания их фульвовыми (ФК) и гуминовыми (ГК) кислотами в водах некоторых содовых озер Восточного Забайкалья.

### Экспериментальная часть

В данной статье представлены результаты химических исследований макро- и микрокомпонентного состава некоторых минеральных озер юга Восточного Забайкалья, выполненных в 2015 г. (табл. 1). Опробование выбранных объектов проводилось с помощью пробоотборников в специально подготовленные емкости из водной толщи с глубины около 30–40 см от зеркала воды. Для проведения общего химического анализа пробы отбирали в полиэтиленовые бутылки объемом 1,5–3,0 л, заполняя их доверху водой, и плотно закупоривали. Химико-аналитический анализ выполнялся общепринятыми методами в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита) по соответствующим внедренным методикам с регламентированными метрологическими характеристиками. Оценка содержаний определяемых компонентов в образцах проводилась по мере поступления проб в лабораторию. Для

анализа неустойчивых компонентов применялась консервация проб в соответствии с требованиями методик для каждого такого компонента на месте отбора пробы (металлы – добавление концентрированной азотной кислоты особой чистоты до pH=2; фосфор общий – добавление концентрированной химически чистой серной кислоты до pH=2). Концентрации кальция и магния определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией проб [20]. Для определения натрия и калия использован метод пламенно-эмиссионной спектроскопии [21]. Определение основных катионов макросостава осуществлялось на спектрофотометре SOLAAR M6 фирмы Thermo Scientific. Потенциометрическим методом с применением ионселективных электродов определялись pH, Eh, F. Методом потенциометрического титрования оценивалось содержание в водах неорганических форм углерода, а именно CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Титрование раствором хлорида бария в присутствии индикатора нитхромазо применялось для определения в образцах количества сульфат-ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а аргентометрией устанавливалось содержание хлоридов Cl<sup>-</sup>. Измерение количества кремния в озерных водах осуществлялось фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. Определение валового содержания фосфора выполнялось фотометрически по образованию молибденовой сини после окисления всех фосфорсодержащих соединений до ортофосфатов. Определение массовой концентрации сульфидов основано на способности их в кислой среде образовывать с продуктами окисления N, N-диметил-п-фенилендиамина солью железа (III) метиленовую синь, интенсивность которой устанавливалась фотометрически. Содержание органического углерода оценивалось по величине химического потребления кислорода (ХПК), которое также определялось фотометрическим методом [22, 23]. Для раздельного определения содержания в анализируемых образцах концентраций ФК и ГК был применен метод, основанный на предварительном их концентрировании вымораживанием и выпариванием из одной пробы воды, дальнейшим разделением путем обработки раствором пиррофосфата калия и фотометрическом определении на двух длинах волн [24]. Все фотометрические определения были выполнены на однолучевом спектрофотометре СПЕКОЛ 1300. Для определения содержания микроэлементов в озерных водах дополнительно в пластиковые пробирки объемом 15 мл были отобраны предварительно профильтрованные через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм водные пробы и законсервированы добавлением особо чистой азотной кислоты. Эти определения были выполнены методом ICP-MS в Аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на высокотехнологичном масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно связанной плазме ELEMENT 2 фирмы Finnigan MAT [25].

Формирование комплексов с органическими веществами, в частности с ФК и ГК, рассматривалось для основных катионов Ca, Mg, Na, K и некоторых микроэлементов Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Al. Расчет форм миграции проводился с использованием компьютерной программы MINTEQA (версия 3.1) и встроенной базы данных констант устойчивости комплексов металлов (Generic NICA-Donnan model). Также учитывалось протекание конкурентных реакций, таких как реакции образования гидроксидных, гидрокарбонатных, сульфатных, хлоридных комплексов металлов. Расчеты были выполнены для девяти содовых озер, в которых отражена вариабельность основных физико-химических характеристик (табл. 1).

Таблица 1. Основные физико-химические показатели вод некоторых озер Восточного Забайкалья

Table 1. Main physicochemical indicators of some lakes waters in Eastern Transbaikalia

Показатели Indicators	Озеро/Lake								
	Царан-Нур Tsagan-Noor	Байм-Булак Baim-Bulak	Царан-Нор Tsagan-Nor	Зун-Торей Zun-Toray	Гонга-Нур Gongga-Noor	Хара-Торум Khara-Torum	Харанор Kharanor	Холбол Kholbol	Доронинское Doronskoye
Eh, мВ (mV)	-25,0	78,0	52,0	10,0	35,0	53,0	34,0	81,0	70,0
pH	9,56	9,18	9,47	9,55	9,71	9,42	9,37	9,58	9,75
Минерализация, г/л Salinity (g/L)	12,9	2,5	5,7	13,4	6,5	2,7	5,6	28,4	22,5
S <sup>2-</sup> , мг/л (mg/L)	0,064	0,163	0,084	<0,005	0,223	0,006	<0,005	0,162	370
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1596	150	664	1428	474	132	300	3900	6480
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3521	1122	2141	3220	762	634	1379	5734	5978
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	622	95	403	1767	1416	430	887	2311	121
Cl <sup>-</sup>	2967	382	817	2672	1651	621	1216	6920	3190
F <sup>-</sup>	21,8	7,1	9,1	13,8	13,8	1,7	5,8	131,4	10,4
Ca <sup>2+</sup>	6,2	13,3	5,2	12,0	39,8	37,2	18,8	15,4	9,3
Mg <sup>2+</sup>	57,3	47,4	72,6	48,5	25,5	12,9	36,0	5,3	4,9
Na <sup>+</sup>	4021	668	1595	4200	2100	800	1765	9350	6822
K <sup>+</sup>	42,5	8,5	27,1	21,5	4,7	3,7	4,4	14,3	107,8
C <sub>орг</sub> /C <sub>орг</sub>	40,7	19,8	32,7	38,2	69,6	45,8	15,5	91,7	108,2
ФК/ФА	11,2	7,1	19,2	20,3	55,5	98,3	19,0	56,6	24,0
ГК/НА	2,00	1,60	2,17	2,88	3,81	6,36	1,98	6,74	4,79
Si	1,46	3,02	1,45	1,66	2,52	1,95	3,88	1,92	4,2
P <sub>общ</sub> /P <sub>total</sub>	1,72	0,43	0,16	1,73	1,08	0,99	0,55	4,50	4,45
Al, мкг/л (µg/L)	6,4	7,9	8,5	7,0	12,3	16,0	10,8	63,3	16,6
Mn	1,96	1,07	1,53	0,69	4,31	1,04	0,50	18,80	19,00
Fe	2,5	7,4	23,9	8,5	31,3	52,3	8,9	382,0	345,0
Co	0,51	0,26	0,21	0,66	2,09	0,76	0,42	1,58	0,26
Ni	2,55	1,30	1,57	2,57	5,63	2,19	2,51	13,30	2,00
Cu	3,01	1,78	1,19	5,23	18,60	11,30	2,51	14,90	2,64
Zn	15,41	4,13	5,50	1,72	3,47	2,20	0,78	6,52	1,20
Ba	11,5	42,7	6,1	10,8	26,4	10,2	52,1	65,1	34,0
Sr	274,0	987,9	187,1	47,2	257,4	94,0	704,1	533,0	467,4
Pb	0,48	0,13	0,22	0,26	0,22	0,09	0,14	4,93	1,24

### Результаты и их обсуждение

По пространственному положению все озера относятся к Онон-Борзинской лимнической системе. Все они бессточные, повышенная соленость их вызвана испарительным концентрированием вод. Согласно делению вод по минерализации, пять из девяти озер относятся к солоноватым (2,5–6,5 г/л), остальные – к соленым (12,9–28,4 г/л) с рН от 9,18 до 9,75. Согласно классификации Курнакова–Валляшко [26], все озера относятся к содовому типу. В сумме анионов доминируют карбонатный комплекс ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ) и хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ . Сульфаты в значимых количествах (более 20 мг-экв. %) присутствуют в двух озерах: Харанор и Гонга-Нур. При этом находятся они здесь в подчиненных количествах. Среди катионов основным является натрий. Доля кальция и магния становится заметнее в менее минерализованных и щелочных озерах (оз. Байм-Булак и Гонга-Нур).

В широких границах изменяются концентрации металлов (табл. 1). Максимальный диапазон характерен для Fe и Zn, содержания которых варьируют в пределах нескольких математических порядков (2,5–382,0 и 0,78–15,41 мкг/л соответственно). В меньших масштабах изменяются концентрации Co и Pb (0,21–2,09 и 0,09–4,93 мкг/л соответственно).

Содержание растворенного  $\text{C}_{\text{орг}}$  варьирует от 15,5 до 108,2 мг/л, экстремумы значений которого установлены в солоноватом оз. Харанор и соленом оз. Доронинское соответственно. ГВ представлены преимущественно ФК, с содержанием от 7,1 (оз. Байм-Булак) до 98,3 мг/л (оз. Хара-Торум). В меньших количествах присутствуют ГК с концентрацией от 1,60 мг/л (оз. Байм-Булак) до 6,74 г/л. (оз. Холбон). По большинству озер с ростом солености вод увеличиваются абсолютные содержания основных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$ , напротив,  $\text{SO}_4^{2-}$  снижаются; в отношении K, Mg и Ca зависимости отсутствуют (рис. 1).

Из представленных диаграмм видно, что накопление  $\text{C}_{\text{орг}}$  в озерных водах сопровождается увеличением концентраций основных катионов Na и K и некоторых микроэлементов Fe, Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Mn (рис. 2), в отношении остальных металлов зависимости не проявляются.

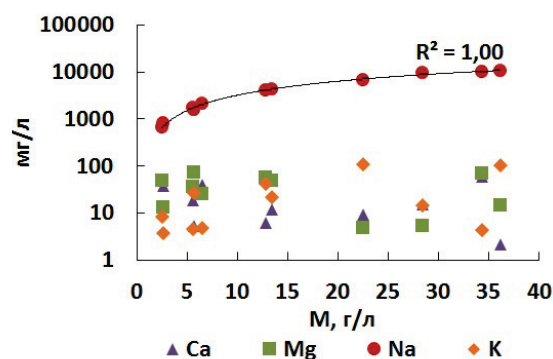


Рис. 1. Распределение содержаний основных ионов и органического углерода относительно минерализации вод

Fig. 1. Distribution of main ions and organic carbon contents with respect to waters salinity

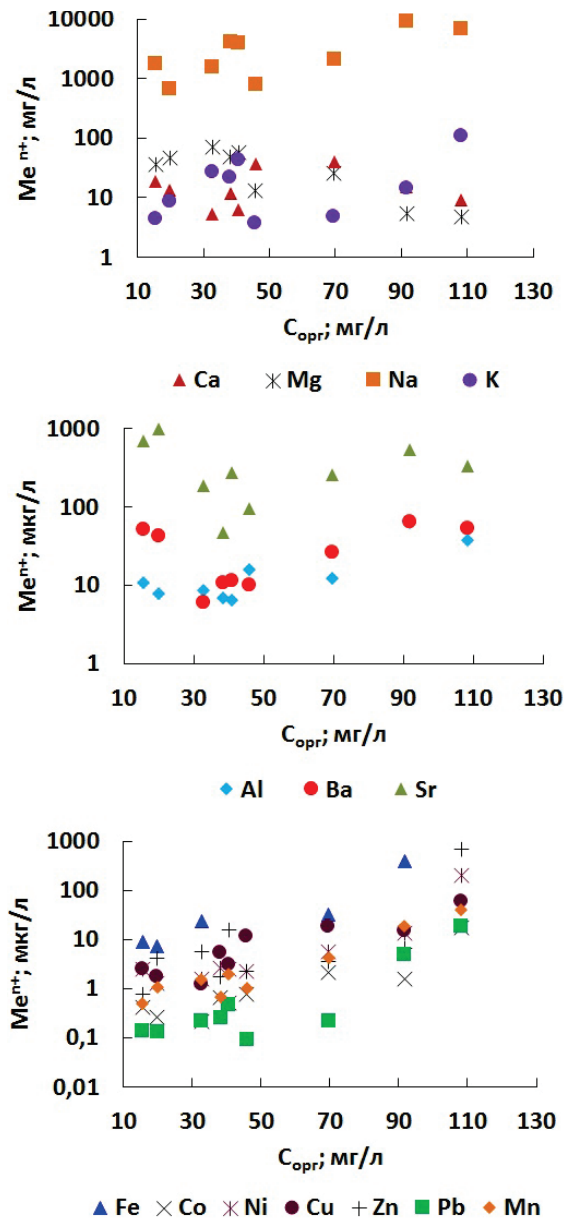
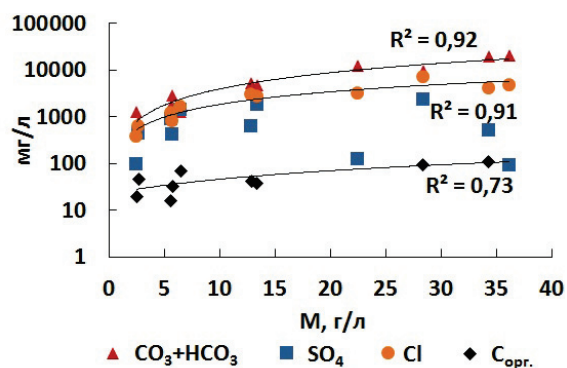


Рис. 2. Распределение металлов относительно содержаний органического углерода

Fig. 2. Distribution of metals with respect to organic carbon content



Для понимания влияния природных факторов на поведение металлов необходимо выявить основные формы их нахождения в водах. Согласно термодинамическим расчётам, полученные данные были классифицированы по степени связывания металла в комплексы с ГВ (табл. 2).

Таблица 2. Относительные содержания (мол. %) основных форм металлов в озерах (по MINTEQ)

Table 2. Relative content (mol. %) of basic forms of metals in lakes (according to MINTEQ)

Металл/Metal	Статистические показатели Statistical indicators	pH	Минерализация, г/л Salinity, g/L	Me-ФК/Me-FA	Me-ГК/Me-HA	Me <sup>+</sup>	Me-OH	Me-SO <sub>4</sub>	Me-CO <sub>3</sub> -HCO <sub>3</sub>
Cu	Среднее/mid	9,51	11,1	83,7	16,3	-	-	-	-
	Минимум/min	9,18	2,49	64,8	5,71	-	-	-	-
	Максимум/max	9,75	28,4	94,3	35,2	-	-	-	-
Fe	Среднее/mid	9,51	11,1	75,7	23,8	-	-	-	-
	Минимум/min	9,18	2,49	43,9	10,2	-	-	-	-
	Максимум/max	9,75	28,4	88,8	56,1	-	-	-	-
Co	Среднее/mid	9,51	11,1	64,3	24,9	1,26	0,85	0,22	8,53
	Минимум/min	9,18	2,49	41,8	7,70	0,42	0,37	0,05	3,46
	Максимум/max	9,75	28,4	85,1	50,6	3,07	1,34	0,52	32,6
Pb	Среднее/mid	9,51	11,1	62,7	35,7	-	-	-	-
	Минимум/min	9,18	2,49	39,4	11,1	-	-	-	-
	Максимум/max	9,75	28,4	80,3	60,6	-	-	-	12,4
Zn	Среднее/mid	9,51	11,1	60,6	24,0	0,14	4,72	0,04	10,6
	Минимум/min	9,18	2,49	34,3	4,51	0,02	1,91	0,02	1,23
	Максимум/max	9,75	28,4	83,3	51,3	0,38	9,17	0,07	59,3
Ni	Среднее/mid	9,51	11,1	19,2	11,0	5,90	2,69	0,97	60,2
	Минимум/min	9,18	2,49	11,1	1,98	0,64	0,77	0,46	17,9
	Максимум/max	9,75	28,4	31,4	43,6	17,4	4,89	2,05	83,0
Ca	Среднее/mid	9,51	11,1	9,35	4,60	44,4	0,01	8,30	32,4
	Минимум/min	9,18	2,49	4,01	1,19	11,8	0,01	0,19	8,05
	Максимум/max	9,75	28,4	14,1	17,1	77,7	0,02	15,4	77,3
Mg	Среднее/mid	9,51	11,1	3,98	2,31	56,8	0,31	8,56	21,6
	Минимум/min	9,18	2,49	1,71	0,37	22,4	0,19	0,29	3,94
	Максимум/max	9,75	28,4	7,76	10,2	84,2	0,49	15,6	64,3
Ba	Среднее/mid	9,51	11,1	2,04	0,98	67,7	-	-	19,5
	Минимум/min	9,18	2,49	0,72	0,17	32,2	-	0,31	3,39
	Максимум/max	9,75	28,4	4,02	4,34	91,2	-	14,1	62,9
Sr	Среднее/mid	9,51	11,1	2,41	1,10	61,4	-	-	22,3
	Минимум/min	9,18	2,49	0,90	0,21	26,7	-	0,37	4,46
	Максимум/max	9,75	28,4	5,40	4,63	88,1	-	18,4	67,7
Mn	Среднее/mid	9,51	11,1	0,67	0,54	8,49	0,25	1,25	87,2
	Минимум/min	9,18	2,49	0,16	0,03	0,57	0,03	0,39	71,0
	Максимум/max	9,75	28,4	2,43	3,26	25,4	0,61	2,76	96,0
K	Среднее/mid	9,51	11,1	0,26	0,10	96,7	-	-	-
	Минимум/min	9,18	2,49	0,10	0,02	94,5	-	0,18	-
	Максимум/max	9,75	28,4	0,45	0,42	99,1	-	3,03	-
Na	Среднее/mid	9,51	11,1	0,25	0,10	93,1	-	-	4,11
	Минимум/min	9,18	2,49	0,10	0,02	77,8	-	0,11	0,25
	Максимум/max	9,75	28,4	0,45	0,42	98,9	-	2,33	20,0
Al	Среднее/mid	9,51	11,1	0,22	0,12	-	-	-	-
	Минимум/min	9,18	2,49	0,05	0,02	-	99,2	-	-
	Максимум/max	9,75	28,4	0,38	0,45	-	99,9	-	-

Расчеты показали, что относительно низкая степень связывания металлов с ГВ отмечается у ос-

новных катионов, присутствующих в растворе в виде ионов и комплексов с неорганическими лигандами. При этом для кальция и магния по мере роста pH и солёности вод характерно снижение доли акватированного катиона Me<sup>2+</sup> с параллельным ростом доли карбонат-гидрокарбонатных ассоциатов Me-CO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub>. Увеличение содержаний ГВ в растворе способствует накоплению Mg-ГВ и Ca-ГВ в количестве до 18 и 31 мол. % соответственно. Для этих металлов характерна тенденция увеличения долей гуминового комплекса с ростом солёности вод, хотя для магния она выражена слабее. Основными же органическими формами их миграции по средним оценкам являются комплексы с фульвокислотами (табл. 1), наибольший процент которых приходится на менее минерализованные озера. Такое поведение металлов обусловлено тем, что они связаны в однотипные комплексные соединения, например, с карбоксильными функциональными группами, значения констант устойчивости которых близки (lgK<sub>Ca-ФК</sub> = -2,13 и lgK<sub>Mg-ФК</sub> = -2,1).

Основными формами миграции ионов натрия и калия являются Me<sup>+</sup>, содержания которых составляют более 90 мол. %, и только в соленом оз. Доронинское Na находится (до 20 мол. %) в виде Na-CO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub>. Очевидно, что наблюдаемая зависимость совместного роста концентраций Na и C<sub>орг</sub> является лишь статистической и не указывает на их химическую взаимосвязь.

Стронций и барий, как щелочноземельные металлы, обладают низким сродством к ГВ. Наиболее распространены они в форме катионов Me<sup>2+</sup>. В соленых и щелочных условиях доли Me<sup>2+</sup> и Me-CO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub> находятся в сопоставимых количествах. Максимальные содержания бария и стронция в виде органически связанных с ГК- и ФК-лигандами достигают 8,36 и 10,03 мол. % соответственно. Тем не менее, барий, подобно магнию и кальцию, при низкой минерализации (2,5 г/л) связан в комплексы с ФК, при высокой (28,4 г/л) – в комплексы с ГК, а для стронция такая аналогия не прослеживается – повсеместно преобладает доля его фульватного ассоциата.

В меньшей степени по сравнению с остальными микроэлементами образование органических комплексов характерно для алюминия, который присутствует в озерных водах более чем на 99 % в виде гидроксильного иона Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. На долю его растворенного фульватного ассоциата приходится десятые доли процента, еще ниже содержания гуминового. Согласно опубликованным сведениям [27], связывание Al органическим веществом зависит от наличия в системе Fe, как считается, основного конкурента за органическое вещество. Между тем, в рассматриваемом случае взаимного влияния этих двух элементов расчетами не установлено, даже при относительно низких концентрациях Fe доля органически связанного алюминия остается низкой. Согласно расчетам железо в рассматриваемой системе находится в виде оксигидридов, сульфидов и карбонатов [28].

Марганец мигрирует в основном в виде карбоанатного комплекса  $Mn-CO_3-HCO_3$  и  $Mn^{2+}$ . Максимальная степень его присутствия в органически связанной форме  $Mn-ГК$  и  $Mn-ФК$  достигает всего 6 мол. %, при этом с ростом солености вод доля существенно снижается.

В отношении основных форм миграции никеля проявляется аналогичная картина, но по сравнению с марганцем он в больших количествах находится в органической форме (среднее 30,2 мол. %). Существенная разница между содержаниями  $Ni-ФК$  и  $Ni-ГК$  проявляется в области относительно низких и высоких значений солености и pH.

Максимальная степень связывания с ГВ характерна для  $Cu$ , присутствующей в растворе преимущественно в форме  $Cu-ФК$  (64,8–94,3, среднее 83,7) мол. %. На долю  $Cu-ГК$  приходится всего от 5,7 до 35,3, при среднем 16,3 мол. %. При этом относительное содержание меди в виде неорганических соединений, в частности  $Cu-CO_3-HCO_3$ , остается несоизмеримо малым (менее 1 мол. %). Имеет место зеркально-симметричный характер распределения относительных содержаний  $Cu-ФК$  и  $Cu-ГК$  в зависимости от основных геохимических параметров среды (рис. 3), с минимальной разницей их соотношений при pH 9,42 и минерализации 2,7 г/л.

Как по максимальным, так и по средним оценкам,  $Fe^{3+}$  по сравнению с  $Cu^{2+}$  в меньших объемах мигрирует в виде  $Fe-ФК$  (от 43,9 до 88,8 мол. %, при среднем 75,7 мол. %), но больше в виде  $Fe-ГК$  (от 10,2 до 56,1 мол. %, в среднем 23,8 мол. %). В распределении его органических соединений зависимость аналогична  $Cu$  (II), за исключением того, что в установленном диапазоне pH и минерализации преобладает доля гуминового комплекса (рис. 3).

Кобальт, цинк и свинец по значимости связывания лигандами ГВ следуют за медью и железом, средние содержания  $Me-ФК$  достигают 64,3, 60,6 и 62,7 мол. % соответственно. По средним оценкам содержание  $Me-ГК$  для первых двух элементов составляет около 24,9 и 24,0 мол. % соответственно, для свинца увеличивается до 35,7 мол. %.

Таким образом, основными формами миграции  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Pb$ ,  $Ni$  и  $Co$  в минерализованных содовых

озерах являются их органические комплексы с ГВ. Для  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $K$ ,  $Mn$ ,  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Al$  доля присутствия их в виде  $Me-ГВ$  несоизмеримо мала в сравнении с неорганическими ассоциатами. Очевидно, что металлы в силу своих индивидуальных свойств обладают различным сродством к связыванию ГВ, отсюда в солевых содовых озерах их можно ранжировать по степени связывания в следующий ряд:  $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} > K^+ > Na^+ > Al^{3+}$ . Попытка сравнения его с одним из принятых в работе компетентных авторов [29]:  $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ , показывает, что в общих чертах они очень похожи. Исключение составляет только  $Al^{3+}$ , гидролиз которого при pH > 9, вероятно, преобладает над образованием комплексов с ГВ.

По объему сорбированных гуминовыми кислотами металлов селективность проявляется в следующем порядке:  $Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Al^{3+} > K^+, Na^+$ . Для шести первых элементов процент сорбции по средним оценкам составляет от 60 до 35 мол. %.

Согласно термодинамическим расчётам такие ионы, как  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Al$ , в меньшей степени подвержены процессам сорбции, чем ионы тяжелых металлов, сорбированная ГВ доля которых составляет от 0,3 до 14 мол. %. В то же время относительно низкие их концентрации в водах могут объясняться вторичным минералообразованием.

Анализ термодинамических данных показал, что в озерах возможно формирование широкого спектра хемогенных карбонатов (кальцит и ватерит, доломит, моногидрокальцит, несквегонит и гидромагнезит, стронцианит, витерит, сидерит, родохрозит) (табл. 3), которые связывают значительное количество  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ , отчасти  $Fe$  и  $Mn$ .

Среди карбонатов  $Na$ -группы отмечается возможность насыщения наиболее минерализованных вод гейлюситом, но при этом значение степени насыщения остается низким. В виду относительно невысокой солености озер не достигается равновесие с основными  $Na$ -минералами – натроном, термонатритом, мирабилитом и др., поэтому натрий, в отличие от щелочноземельных и сидерафильных элементов, накапливается в растворе.

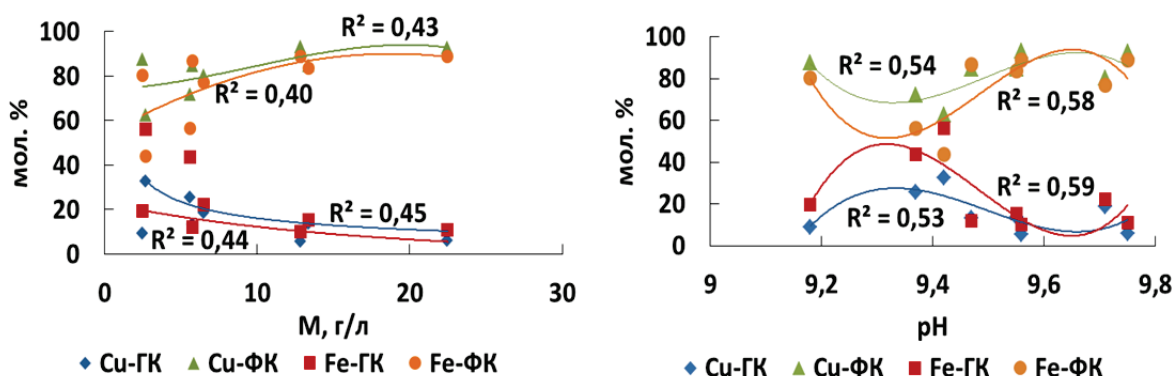


Рис. 3. Распределение основных органических форм  $Cu$  и  $Fe$  относительно минерализации и pH озерных вод

Fig. 3. Distribution of the main organic forms of  $Cu$  and  $Fe$  with respect to salinity and pH of lake waters

Таблица 3. Индекс насыщения (по MINTEQ) вод озер Восточного Забайкалья по отношению к минералам

Table 3. Saturation index (according to MINTEQ) of Eastern Transbaikalia lakes in relation to minerals

Минерал Mineral	Озеро/Lake								
	Цаган-Нур Tsagan-Noor	Байн-Булак Bain-Bulak	Цаган-Нор Tsagan-Nor	Зун-Торей Zun-Toray	Гонга-Нур Gonga-Noor	Хара-Торуа Khara-Torum	Харанор Kharanor	Холбоп Kholbon	Доронинское Doroninskoe
Артинит/Artinite $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$	-0,02	-0,70	0,08	-0,31	16,3	12,9	11,1	1,33	-0,76
Кальцит/Calcite $CaCO_3$	1,01	1,33	0,83	1,20	1,22	1,19	0,99	0,53	1,56
Диаспор/Diaspore $AlO(OH)$	0,17	0,33	0,07	0,13	2,98	1,43	0,27	0,79	0,04
Доломит/Dolomite $CaMg(CO_3)_2$	2,85	3,11	2,65	2,88	2,73	1,10	2,10	2,36	3,10
– $Fe(OH)_2$	-0,34	-2,11	-1,02	-0,80	-0,60	0,09	-0,59	0,16	-6,68
Ферригидрит/Ferrihydrite $Fe_{10}O_{14}(OH)_2$	4,56	3,84	4,07	4,13	3,94	6,30	4,74	5,13	4,91
Троилит (пирротин)/Troilite (Pyrrhotite) $FeS$	0,07	-0,83	-0,35	-10,6	0,10	1,29	-10,2	0,86	2,68
Гейлюссит/Gaylussite $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	0,02	-2,56	-0,09	0,06	0,04	0,06	0,01	0,59	0,69
Гиббсит/Gibbsite $Al(OH)_3$	1,04	0,52	0,80	1,00	2,11	0,52	0,60	0,08	0,83
Гетит/Goethite $\alpha-Fe(OH)$	6,76	6,04	6,27	6,33	6,14	8,54	6,94	7,33	7,11
Гипс/Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-2,76	-2,79	-3,10	-2,06	-4,06	-1,43	-1,75	-2,12	-3,50
Галит/Halite $NaCl$	-3,67	-5,22	-4,55	-3,71	-4,14	-2,69	-16,7	-3,01	-3,45
Галлуазит/Halloysite $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	5,18	3,28	4,63	4,97	1,77	0,64	3,30	3,02	3,97
Хунтит/Huntite $CaMg_2(CO_3)_4$	3,84	3,96	3,61	3,55	2,47	1,79	1,63	1,43	3,50
Каолинит/Kaolinite $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	3,04	1,14	2,49	2,83	3,91	1,50	1,16	0,88	1,83
Монтмориллониты/Montmorillonites	0,31	1,19	0,25	1,09	2,68	10,8	3,62	5,34	1,95
Альбит/Albite $Na(AlSi_3O_8)$	-0,50	-0,46	-0,47	-0,44	-0,38	-0,49	-0,31	0,38	0,11
Анальцим/Analcim $Na(AlSi_3O_8) \cdot H_2O$	0,33	0,002	0,51	0,14	0,18	0,18	0,35	1,79	0,22
Иллиты/Illites	1,55	1,61	1,57	1,72	2,18	3,61	2,28	2,52	1,86
Мг-хлорит/Mg-chlorite	0,68	0,61	0,34	0,75	3,58	4,00	3,04	0,34	0,40
Мусковит/Muscovite $KAl_2(AlSi_4O_{10})(OH)_2$	1,79	1,35	1,76	1,73	0,10	0,38	0,54	1,84	1,40
Макинавит/Mackinawite $(Fe,Ni)_9S_8$	0,72	-0,18	0,30	-9,99	0,75	1,94	-9,62	1,51	-2,03
Магнезит/Magnesite $MgCO_3$	1,24	1,17	1,23	1,08	0,62	-0,70	0,51	0,28	0,94
Мирабилит/Mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	-3,51	-5,50	-4,68	-3,04	-7,44	-2,37	-3,81	-8,65	-3,87
Натрон/Natron $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	-3,42	-5,04	-4,43	-3,46	-4,36	-2,76	-4,75	-2,54	-2,49
Пирит/Pyrite $FeS_2$	-30,7	21,1	20,7	-1,34	21,1	19,3	-0,35	23,1	21,9
Пирохроит/Pyrochroite $Mn(OH)_2$	-5,33	-6,16	-5,33	-5,75	-1,30	-4,81	-5,67	-4,54	-5,39
Родохрозит/Rhodochrosite $MnCO_3$	-1,16	-1,44	-1,29	-1,62	2,11	0,09	-1,83	-0,15	-1,07
Сидерит/Siderite $FeCO_3$	1,12	-0,09	0,31	0,63	0,56	2,28	0,02	-2,68	-5,08
Стронцианит/Strontianite $SrCO_3$	0,85	1,11	0,65	1,08	0,73	0,10	0,10	1,36	1,10
Термонарит/Thermonatrite $Na_2CO_3 \cdot H_2O$	-5,35	-6,99	-6,37	-5,38	-7,69	-2,34	-6,69	-4,45	-4,41
Ватерит/Vaterite $CaCO_3$	0,44	0,77	0,26	0,64	0,95	0,63	0,42	0,91	0,99
Вивианит/Vivianite $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	2,40	-2,05	-1,04	1,04	2,79	3,09	1,71	4,26	-16,7
Витерит/Witherite $BaCO_3$	0,24	0,70	0,20	0,80	0,60	0,70	0,50	0,20	0,90

## Выводы

Таким образом, из расчетов следует, что основным барьером на пути концентрирования в водах для основных катионов выступают минералы, с которыми воды находятся в равновесии и даже пересыщены ими. В среднем чуть более 9 мол. % кальция может мигрировать в виде органически связанного комплекса с ФК. На долю органического комплекса магния с ГВ приходится примерно 6 мол. %. Марганец, никель, алюминий присутствуют в основном в виде неорганических карбонат-гидрокарбонатных ассоциатов, устойчивости которых определяется основными параметрами среды. Основными формами миграции меди, железа, свинца, цинка и кобальта являются их органические комплексы с ГВ.

Как показали расчеты, количество металлов, мигрирующего в составе органического вещества,

и положение их в рядах определяются как содержанием органического вещества, так и геохимическими параметрами среды – рН и соленостью вод, а также химической природой самих металлов, которая определяется строением и координационными свойствами их атомов.

Между тем, необходимо отметить, что любые незначительные изменения значений основных параметров (Еh, температура и др.) могут привести к процессу десорбции и росту содержания растворенных форм тяжелых металлов в водах и перераспределению основных форм их миграции. В то время как вторичное минералообразование – процесс термодинамически более устойчивый [30].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-00104 «Геохимия озер Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаськова О.Л., Склярова О.А. Влияние природных органических кислот на отношение Mg/Ca в донных осадках высокоминерализованных озер // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 829–840.
2. Дину М.И. Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв // Геохимия. – 2015. – № 3. – С. 276–288.
3. Дину М.И. Влияние зональных особенностей органических кислот водосборов в степных зонах Западной Сибири и европейской территории России на аккумуляцию тяжелых металлов // Естественные и технические науки. – 2016. – № 12 (102). – С. 63–64.
4. Дину М.И., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А. Влияние процессов комплексообразования гумусовых веществ на формы миграции металлов в природных водах зон северной тайги и лесостепи Тюменской области // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 12. – С. 71–79.
5. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
6. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules / J.D. Filius, J.C.L. Meeussen, D.G. Lumsdon, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67. – Iss. 8. – P. 1463–1474.
7. Quantum chemical and thermodynamic calculations of fulvic and humic copper complexes in reactions of malachite and azurite formation / V.N. Fomin, D.B. Gogol, I.E. Rozhkovoy, D.L. Ponomarev // *Applied Geochemistry*. – 2017. – V. 79. – P. 9–16.
8. The role of the humic substances in the fractioning of heavy metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro – Brazil / E.M. Da Fonseca, J.A. Baptista Neto, J. McAlister, B. Smith, M.A. Fernandez, F.C. Balieiro // *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. – Rio de Janeiro. – 2013. – V.85. – № 4. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201371011>.
9. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*. – 1978. – V. 6. – № 15. – P. 387–408.
10. Schnitzer M., Khan S.U. Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides // *Humic substances in the environment*. – New York: Marcel Dekker, 1972. – P. 203–251.
11. Детоксикация тяжелых металлов, полиароматических углеводородов и пестицидов гумусовыми веществами в водах и почвах / И.В. Перминова, Н.Н. Данченко, Н.Ю. Яценко, Г.Ф. Лебедева, Д.В. Ковалевский, Н.А. Куликова, О.И. Филиппова, П.С. Венедиктов, В.А. Полюнов // *Вода: экология и технология: материалы Международного конгресса*. – М.: МГУ, 1994. – Т. 4. – С. 1136–1143.
12. Eriksund E., Hurlen T. Humic substances and their role in the environment // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1972. – № 36. – P. 311–317.
13. Frimmel F.H., Huber L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases // *Environment International*. – 1996. – V. 22. – № 5. – P. 507–517.
14. Smith K.S. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits // *Reviews in Economic Geology – The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. – 1999. – V. 6. – P. 161–182.
15. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: effects of air pollution and climate change / T.I. Moiseenko, N.A. Gashkina, B.L. Skjelkvåle, A.D. Shalabodov, V.Y. Khoroshavin // *Applied Geochemistry*. – 2013. – V. 28. – P. 69–79.
16. Скороходова А.А., Савичев О.Г. Содержание и формы миграции меди и цинка в природных водах Васюганского болота // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 368. – С. 166–172.
17. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms / N.D. Bryan, L. Abrahamsen, N. Evans, P. Warwick, G. Buckau, L. Weng, W.H. Van Riemsdijk // *Applied Geochemistry*. – 2012. – V. 27. – Iss. 2. – P. 378–389.
18. Tipping E. Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances // *Aquatic Geochemistry*. – 1998. – № 4. – P. 3–48.
19. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency / D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, L.K. Koopal, M. Borkovec, M.F. Benedetti, M.J. Avena // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – № 151. – P. 147–166.
20. ПНД Ф 14.1:2:4.137–98 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации магния, кальция и стронция в питьевых, природных, сточных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии. – М.: ФЦАО, 2017. – 16 с.

21. ПНД Ф 14.1:2:4.138–98 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом пламенно-эмиссионной спектрометрии. – М.: ФЦАО, 2017. – 18 с.
22. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. – 1008 с.
23. ПНД Ф 14.1:2:3.96–97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод аргентометрическим методом. – М.: ФЦАО, 2016. – 20 с.
24. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
25. ГОСТ Р 56219–2014 Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. – М.: Стандартинформ, 2015. – 32 с.
26. Валяшко М.Г. Классификационные признаки соляных озер // Труды Всесоюзного Научно-исследовательского института галургии. – 1952. – Вып. 23. – С. 13–19.
27. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40. – № 4. – С. 375–385.
28. Борзенко С.В. Геохимия и формирование содовых вод озера Доронинское (Восточное Забайкалье): дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Чита, 2012. – 151 с.
29. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции: Аналит. обзор. – Новосибирск: ГИИТБ СО РАН, 2009. – 155 с. (сер. Экология, вып. 90).
30. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии / С.Л. Шварцев, М.Н. Колпакова, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, С. Ариунбилэг // Геохимия. – 2014. – № 5. – С. 432–449.

*Поступила 21.05.2018 г.*

#### **Информация об авторах**

**Борзенко С.В.**, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

**Фёдоров И.А.**, младший научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.



UDC 544.344.9:553.251.2

## BASIC FORMS OF METALS MIGRATION IN THE PRESENCE OF HUMIC SUBSTANCES IN SODA LAKES OF EASTERN TRANSBAIKALIA

Svetlana V. Borzenko<sup>1</sup>,

svb\_64@mail.ru

Igor A. Fedorov<sup>1</sup>,

fedorowia@gmail.com

<sup>1</sup> Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,  
16a, Nedorezov Street, Chita, 672014, Russia.

**Relevance** of the research is caused by insufficient information on metals behavior in the presence of humic substances as a factor reducing their toxicity and bioavailability in saline lakes of Eastern Transbaikalia.

**The aim** of the research is to identify basic forms of some metals migration in the presence of fulvic and humic acids in soda lakes of Eastern Transbaikalia using thermodynamic calculations.

**Objects:** humic substances, metal ions, soda lakes of Eastern Transbaikalia.

**Methods:** chemical analysis of soda lakes water samples: titrimetry, potentiometry, photocolorimetry, atomic absorption spectrometry, flame emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry; thermodynamic modeling using the MINTEQ software package (Generic NICA-Donnan).

**Results.** The paper introduces the chemical research results of natural water samples composition taken from soda lakes of Eastern Transbaikalia. The authors have carried out thermodynamic calculations using the MINTEQ software package, taking into account the presence of humic and fulvic acids in lake waters and determined the basic forms of some metals available. The paper demonstrates the dependence of organically and inorganically bound metal complexes formation on mineralization and pH, metals sorption selectivity by humic substances and authigenic minerals formation in soda lakes and introduces the lake waters saturation indices with respect to these minerals. It was determined that those minerals, which lake water is in equilibrium with and even supersaturated by them, are the main barrier against basic cations concentration in lakes considered. The number of metals bound to complexes and their positions in the rows are determined by the level of organic matter, their properties, together with basic geochemical parameters of the environment.

### Key words:

Humic substances, humic acids, fulvic acids, soda lakes, metal ions, complexation, sorption, authigenic minerals, thermodynamic modeling.

The study reported was funded by RFBR under research project no. 18–05–00104 «Geochemistry of Eastern Transbaikalia lakes: hydrogeochemical conditions of formation and their mineral resources».

### REFERENCES

- Gaskova O.L., Sklyarova O.A. Influence of natural organic acids on the Mg/Ca ratio in the bottom sediments of highly mineralized lakes. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 637–645. In Rus.
- Dinu M.I. Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochemistry International*, 2015, vol. 53, no. 3, pp. 265–276.
- Dinu M.I. The effect of zonal peculiarities of organic acids of water catchment area in steppe zones of Western Siberia and European territory of Russia on heavy metals accumulation. *Natural and technical sciences*, 2016, no.12 (102), pp. 63–64. In Rus.
- Dinu M.I., Moiseyenko T.I., Kremleva T.A. Effect of humic substance complex formation on metal migration forms in the natural waters of the northern taiga and forest-steppe zones in the Tyumen region. *Tyumen State University Herald*, 2012, no. 12, pp. 63–70.
- Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P., Gashkina N.A. *Rasseyannyye elementy v poverkhnostnykh vodakh sushy: Tekhnofilnost, bioakkumulyatsiya i ekotoksikologiya* [The scattered elements in surface waters of the land: Technophilicity, bioaccumulation and ecotoxicology]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 261 p.
- Filius J.D., Meeussen J.C.L., Lumsdon D.G., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, no. 8, pp. 1463–1474.
- Fomin V.N., Gogol D.B., Rozhkovoy I.E., Ponomarev D.L. Quantum chemical and thermodynamic calculations of fulvic and humic copper complexes in reactions of malachite and azurite formation. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 79, pp. 9–16.
- Fonseca E.M. Da, Baptista Neto J.A., McAlister J., Smith B., Fernandez M.A., Balieiro F.C. The Role of the Humic Substances in the Fractioning of Heavy Metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro – Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. Rio de Janeiro, 2013, vol. 85, no. 4. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201371011>
- Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, no. 15, pp. 387–408.
- Schnitzer M., Khan S.U. Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides. *Humic substances in the environment*. New York, Marcel Dekker Publ., 1972. pp. 203–251.
- Perminova I.V., Danchenko N.N., Yashchenko N.Yu., Lebedeva G.F., Kovalevskiy D.V., Kulikova N.A., Filippova O.I., Venediktov P.S., Polynov V.A. *Detoksikatsiya tyazhelykh metallov, poliaramaticheskikh uglevodorodov i pestitsidov gumusovymi veshchestvami v vodakh i pochvakh* [Detoxication of heavy metals, polyaromatic hydrocarbons and pesticides with humic substances in waters and soils]. *Voda: ekologiya i tekhnologiya. Materialy Mezhdunarodnogo kongressa* [Water: Ecology and Technology: Materials of the International Congress]. Moscow, MGU Publ., 1994. Vol. 4, pp. 1136–1143.

12. Eriksund E., Hurlen T. Humic substances and their role in the environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1972, no. 36, pp. 311–317.
13. Frimmel F.H., Huber L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International*, 1996, vol. 22, no. 5, pp. 507–517.
14. Smith K.S. Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. *Reviews in Economic Geology. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*, 1999, vol. 6, pp. 161–182.
15. Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Skjelkvåle B.L., Shalabodov A.D., Khoroshavin V.Y. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: effects of air pollution and climate change. *Applied Geochemistry*, 2013, vol. 28, pp. 69–79.
16. Skorokhodova A.A., Savichev O.G. Content and forms of copper and zinc migration in natural waters of Vasyugan Swamp. *Tomsk State University Herald*, 2013, no. 368, pp. 166–172. In Rus.
17. Bryan N.D., Abrahamsen L., Evans N., Warwick P., Buckau G., Weng L., Van Riemsdijk W.H. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Applied Geochemistry*, 2012, vol. 27, no. 2, pp. 378–389.
18. Tipping E. Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 1998, no. 4, pp. 3–48.
19. Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Borkovec M., Benedetti M.F., Avena M.J. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, no. 151, pp. 147–166.
20. PND F 14.1:2.4.137–98 *Kolichestvenny khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii magniya, kaltsiya i strontsiya v pitevykh, prirodnykh, stochnykh vodakh metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii* [Federative Environmental Regulatory Document 14.1:2.4.137–98. Quantitative chemical analysis of waters. Method for measuring the mass concentration of magnesium, calcium and strontium in drinking, natural, waste water by atomic absorption spectrometry]. Moscow, FCAO Publ., 2017. 16 p.
21. PND F 14.1:2.4.138–98 *Kolichestvenny khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy kaliya, litiya, natriya i strontsiya v probakh pitevykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom plamennno-emissionnoy spektrometrii* [Federative Environmental Regulatory Document 14.1:2.4.138–98. Quantitative chemical analysis of waters. Method for measuring the mass concentration of potassium, lithium, sodium and strontium in drinking, natural and waste water samples by flame-emission spectrometry]. Moscow, FCAO Publ., 2017. 18 p.
22. Fomin G.S. *Voda. Kontrol khimicheskoy, bakterialnoy i radiatsionnoy bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam* [Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards]. Moscow, Protektor Publ., 2010. 1008 p.
23. PND F 14.1:2.3.96–97 *Kolichestvenny khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy khloridov v probakh prirodnykh i stochnykh vod argentometricheskim metodom* [Federative Environmental Regulatory Document 14.1:2.3.96–97. Quantitative chemical analysis of waters. The method for measuring the mass concentration of chlorides in natural and waste water samples by argentometric method]. Moscow, FCAO Publ., 2016. 20 p.
24. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi* [Manual for chemical analysis of surface waters of the land]. Ed. by A.D. Semenov. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1977. 542 p.
25. GOST R 56219–2014. *Voda. Opredelenie sodержaniya 62 elementov metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy* [National Standard of the Russian Federation 56219–2014. Water. Determination of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 32 p.
26. Valyashko M.G. Classification signs of salt lakes. *Proceedings of All-Union Scientific Research Institute of Galurgy*, 1952, no. 23, pp. 13–19. In Rus.
27. Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water Resources*, 2013, vol. 40, no. 4, pp. 407–416.
28. Borzenko S.V. *Geokhimiya i formirovanie sodovykh vod ozera Doroninskoe (Vostochnoe Zabaykalye)*. Diss. Kand. nauk [Geochemistry and formation of soda waters of the Doroninskoe Lake (Eastern Transbaikalia) Cand. Diss.]. Chita, 2012. 151 p.
29. Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. *Adsorbtsiya tyazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Kharakteristiki sorbenta, usloviya, parametry i mekhanizmy adsorbtsii: Analiticheskiy obzor* [Adsorption of heavy metals by soils and rocks. Characteristics of the sorbent, conditions, parameters and mechanisms of adsorption: Analytical review]. Novosibirsk, GPNTB SO RAN Publ., 2009. 155 p. (ser. Ecology, Iss. 90).
30. Shvartsev S.L., Kolpakova M.N., Isupov V.P., Vladimirov A.G., Ariumbileg S. Geochemistry and chemical evolution of saline lakes of Western Mongolia. *Geochemistry International*, 2014, vol. 52, no. 5, pp. 388–403.

Received: 21 May 2018.

#### Information about the authors

**Svetlana V. Borzenko**, Dr. Sc., senior researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

**Igor A. Fedorov**, junior researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.