

УДК 556.314

РАСТВОРЕННЫЕ ФОРМЫ МИГРАЦИИ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ЯМАЛО-НЕНЕЦКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА

Лепокурова Олеся Евгеньевна^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Иванова Ирина Сергеевна¹,
ivanovais_1986@mail.ru

Трифонов Николай Сергеевич¹,
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

Колубаева Юлия Викторовна¹,
Kolubaeva@inbox.ru

Соколов Денис Александрович^{1,3},
Sokolovdenis@mail.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

³ Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8/2.

Актуальность. Речные и озерные воды арктических районов Западной Сибири обогащены растворенными органическими веществами, прежде всего гумусовыми кислотами. Последние, как известно, характеризуются хорошей способностью образовывать устойчивые органоминеральные комплексы. При изучении формирования состава таких вод необходимо учитывать комплексные соединения, которые смещают равновесия в геохимических процессах (в растворении, выщелачивании, осаждении и соосаждении и др.) в сторону водной фазы, тем самым непосредственно влияя на состав вод. В случае гумусовых кислот накоплено достаточное количество термодинамических констант, что позволило полноценно провести численное моделирование.

Цель: рассмотреть особенности распространения гумусовых кислот (фульво- и гуминовых кислот) в поверхностных водах региона и провести расчеты форм их миграции на основе имеющихся новых данных по химическому составу; изучить, в каком количестве и какие элементы связываются гумусовыми кислотами; есть ли отличия между различными водными объектами, относящимися к разным речным бассейнам; в конечном счете определить роль органического вещества, главным образом гумусовых кислот, в формировании химического состава вод.

Объекты: поверхностные водные объекты тундровой и лесотундровой природных зон Ямало-Ненецкого автономного округа. Авторы постарались охватить основные стадии эволюции поверхностных вод в направлении просадка – крупные озера – реки, а также рассмотреть водные объекты разных водосборных бассейнов четырех основных рек – Таз, Пур, Обь, Надым. В итоге изучены 23 водотока (крупные и мелкие реки) и 24 водоема (20 озер разных размеров и 7 просадок).

Методы: химический состав воды определялся стандартными методами в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета, определение фульвокислот и гуминовых кислот проводилось методом титрования по учету бихромата, расходуемого на окисление углерода фульвогуминовых кислот. Формы миграции гумусовых кислот и химических элементов рассчитывались с использованием программного комплекса HydroGeo.

Результаты. Изучены особенности распределения гумусовых кислот в направлении просадка–озеро–река основных водосборных бассейнов рек севера Западной Сибири. Впервые путем термодинамических расчетов определены растворенные миграционные формы гумусовых кислот относительно их концентраций, а также формы миграции основных ионов и микрокомпонентов с учетом содержания гумусовых кислот, то есть показано, какая их часть связывается в органоминеральные комплексы. Установлено, что соединения с фульвогуминовыми кислотами самые распространенные во всех описываемых водах, но максимальная их доля характерна для просадок. Определен ряд микроэлементов, максимально образующих органоминеральные формы: Cu, Ni, Mn, Li, Zn, Fe. Фульвокислоты более подвержены комплексообразованию. Полученные закономерности необходимо учитывать при рассмотрении условий формирования данных вод.

Ключевые слова:

Растворенные формы миграции, термодинамическое моделирование, гумусовые кислоты, органоминеральные комплексы, поверхностные воды, арктические районы, Ямало-Ненецкий автономный округ.

Введение

Многочисленные исследования показали [1–5], что природные воды северной части Западной Сибири обогащены растворенным органическим веще-

ством (РОВ) при общем низком содержании растворенных неорганических элементов (то есть низкой минерализации), за исключением в некоторых случаях железа, аммония [5], марганца, фосфора [3]. При

этом большая роль в формировании химического состава вод отводится органическому веществу (ОВ). В последнее время уделяется особое внимание органо-минеральным комплексам [6–9], как правило, при решении различных экологических задач [10–12]. Активный интерес при этом направлен именно на гумусовые кислоты, что связано с их доминирующим распространением в водах и, главное, с их способностью образовывать устойчивые комплексные соединения. При использовании в моделировании для таких соединений определены и накоплены константы устойчивости [13–16].

Авторы данной статьи в попытке определить роль ОВ в формировании химического состава вод поставили перед собой более узкую задачу – рассчитать, какие растворенные комплексные соединения образуют гумусовые кислоты и в каком количестве. В данной работе мы не рассматривали коллоидные и взвешенные формы миграций, хотя многими исследователями [6, 13, 17–21] отмечается в реках доминирование взвешенных форм нахождения металлов относительно растворенных. А некоторые утверждают, что по сравнению с другими реками мира воды рек Западной Сибири демонстрируют низкую взвешенную долю нерастворимых микроэлементов, предположительно из-за коллоидного переноса, благодаря высоким концентрациям железа и органических веществ [3, 22]. Можно также добавить, что гумусовые кислоты, соединяясь с основными ионами и микроэлементами, могут удерживать их в водной фазе и

тем самым способствовать их накоплению и перемещению. Поэтому так важно их рассматривать при изучении формирования состава вод.

Объект исследования, полевые и лабораторные работы

Район исследования приурочен к Арктической зоне Западной Сибири (рис. 1), административно располагается в пределах Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО). Особенности климата определяются близостью Карского моря, обилием заливов, рек, болот и озер. Территория относится к тундровой и лесотундровой природным зонам, характеризуется заболоченностью и широким распространением мощного слоя многолетнемерзлых пород. Глубина залегания многолетней мерзлоты на изученных участках составляет 50–85 см. Необходимо отметить, что в последние десятилетия ученые обеспокоены вопросами, касающимися потепления климата в Арктическом регионе и деградации вечной мерзлоты [23–26]. Территория исследования относится к верхнечетвертичным и среднечетвертичным равнинам морского, ледникового и ледниково-морского генезиса, представленным в основном среднесуглинистыми осадками, которые сменяются среднечетвертичными и верхнечетвертичными песчаными и супесчаными отложениями озерно-аллювиального и аллювиального генезиса. Почвенный покров в основном представлен торфяными, преимущественно олиготрофными, реже эвтрофными почвами, имеющими мощные органогенные горизонты [27].

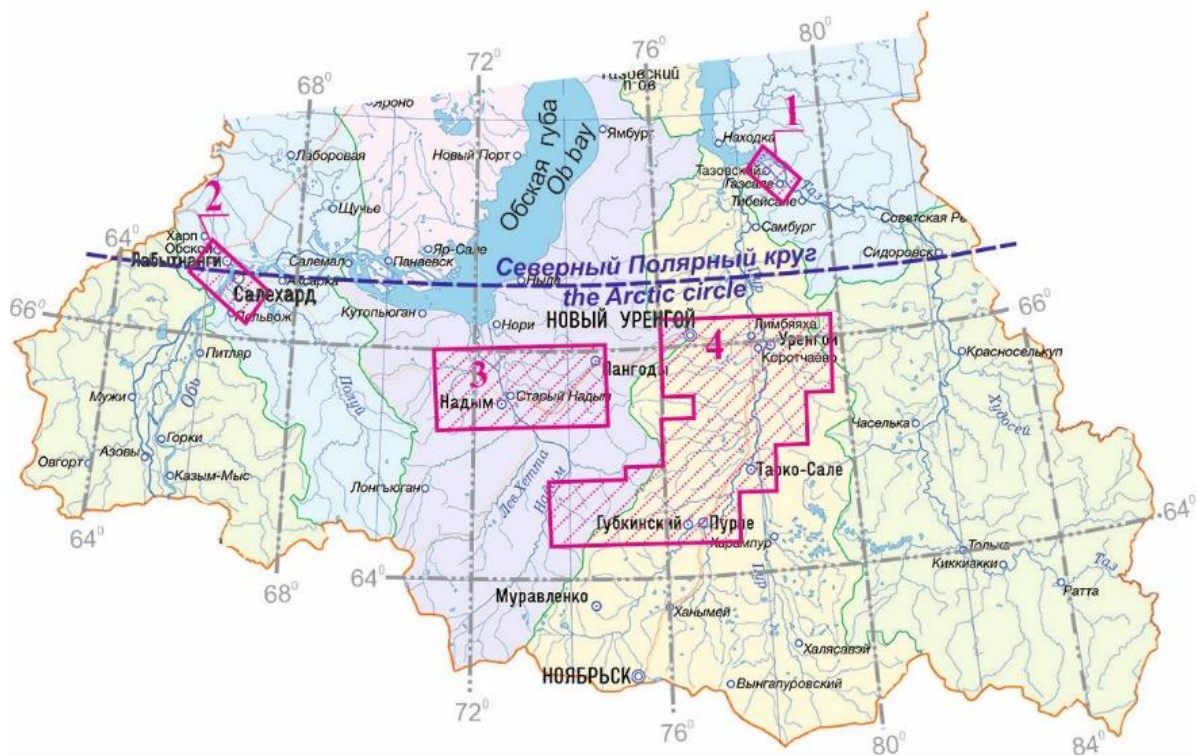


Рис. 1. Схема опробования поверхностных вод на территории ЯНАО в 2020 г. Опробованные водосборные бассейны (участки): 1 – р. Таз; 2 – р. Обь; 3 – р. Надым; 4 – р. Пур

Fig. 1. Scheme of testing surface waters on the territory of the Yamalo-Nenets Autonomous District in 2020. Tested catchment basins (sites): 1 – Taz river; 2 – Ob river; 3 – Nadym river; 4 – Pur river

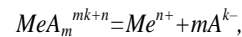
Более 17 % территории ЯНАО заняты водными объектами, в том числе озерами и болотами. Речная сеть насчитывает 48000 рек общей протяженностью около 291 тыс. км, большая часть которых относится к малым рекам и ручьям. Наиболее крупными реками являются Обь, Надым, Таз и Пур. Питание рек в основном происходит за счет осадков, преимущественно снеговых, в меньшей степени дождевых, а также за счет болотно-грунтовых вод. Густота речной сети составляет 0,38 км/км², а среднесуточный речной сток составляет 581,3 км³/год [28]. Замедленный круговорот веществ в условиях низких температур и заболоченность водосборов способствуют накоплению в поверхностных водах широкого спектра органических веществ.

Экспедиционные работы на территории ЯНАО были проведены сотрудниками ТФ ИНГТ СО РАН в августе 2020 г. Основные пункты опробования – реки (как крупные, так и мелкие водотоки), озера и просадки (небольшие озера, образующиеся в результате просадки грунта в областях многолетней мерзлоты). Такое опробование позволило охватить все стадии эволюции поверхностных вод в системе просадка–озеро–река, начиная с просадки – начальной стадии образования термокарстовых озер [22]. В результате были заложены четыре ключевых участка исследования в соответствии с водосборами бассейнов крупных рек: Таз (№ 1), Обь (№ 2), Надым (№ 3), Пур (№ 4) (рис. 1). Всего было отобрано 47 проб природных вод: 23 из водотоков и 24 из водоемов (озерные воды и просадки).

В полевых условиях проводились измерения быстроменяющихся показателей: температуры, pH, Eh, электропроводности. Аналитические исследования проводились стандартными методами (титрование, масс-спектрометрия, фотометрия) в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета. Химическое потребление кислорода (ХПК) определено фотометрическим методом (анализатор Флюорат 02-3М, Люмэкс). Значение перманганатной окисляемости (ПО) проанализировано титриметрическим методом. Содержание растворенного органического углерода (C_{орг}) проанализировано методом высокотемпературного каталитического окисления с использованием прибора Vario TOC cube (Elementar). Определение фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК) проводилось методом титрования по учету бихромата, расходуемого на окисление углерода фульвогуминовых кислот (ФГК).

Расчетные методы исследования

Формы миграции гумусовых кислот рассчитывались методами равновесной термодинамики с использованием программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты и сертифицированного в Росатомнадзоре [29]. Данный программный комплекс базируется на методе констант равновесий. Сама методика расчетов комплексообразования достаточно подробно изложена в книге [30]. Органоминеральные соединения образуются при взаимодействии иона-комплексообразователя (Me) и лигандов (A), в том числе и органического происхождения (ФК и ГК):



где $[Me^{n+}]$ – молярная концентрация элемента с зарядом n^+ в незакомплексированной форме; $[A^{k-}]$ – молярная концентрация лиганда A с зарядом k^- .

Характеристикой комплексного соединения служит константа устойчивости K_y :

$$K_y = \frac{[MeA_m^{mk+n}]}{[Me^{n+}][A^{k-}]^m},$$

где $[MeA_m^{mk+n}]$ – молярная концентрация комплексного соединения, имеющего суммарный заряд $mk+n$; m – координационное число.

Константы устойчивости соединений получают экспериментальным путем; существуют различные данные, в том числе и для гумусовых кислот. Для своих расчетов мы использовали константы комплексных соединений с ГК и ФК, выведенные для пресных поверхностных вод [13], обогащенных РОВ.

Входными параметрами модели были температура, pH, Eh, анионы (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^-), катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , $Fe^{2+,3+}$), микрокомпоненты (Li, Sr, Al, Si, Ba, Zn, Cr, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Br), концентрации ОБ (ГК и ФК), а также соединения NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} .

Краткая характеристика состава природных поверхностных вод территории

Краткие сведения по химическому составу вод и содержанию в них тяжелых металлов приведены в [31], частично данные вошли в [5]. Кратко приведем характеристику с учетом полученных концентраций по фульво- и гуминовым кислотам. В табл. 1 для экономии объема не расписаны катионы, анионы и микрокомпоненты, а только общие показатели и показатели растворенного ОБ. Последние для данной статьи более актуальны. Все данные разбиты на четыре участка в соответствии с водосборами бассейнов рек (в направлении с севера на юг): Таз (10 проб), Обь (12 проб), Надым (4 пробы), Пур (21 проба). Внутри каждого водосбора информация приведена в направлении просадка–озера–реки.

Все природные воды ультрапресные (от 2 до 140, при среднем 17 мг/л), лишь в двух точках значения минерализации превышают 100 мг/л (реки Малая Хадьрьяха и Обь). Значения pH варьируют в широком диапазоне от 3,9 до 7,9, но преимущественно характерна слабокислая и нейтральная среда (от 5 до 6). Каких-то значимых различий между составом вод разных речных бассейнов не было обнаружено [5, 31]. А вот по типу водного объекта отличия очевидны.

Воды просадок (7 проб). Характеризуются самыми низкими значениями минерализации (от 2 до 35, при среднем 11 мг/л), кислой средой (3,9–5,9), самыми высокими концентрациями РОВ: Сорг от 12,2 до 95,2 мг/л, ХПК от 90 до 440 мгО₂/л, ПО от 9,8 до 168 мгО₂/л, ФГК (ФК+ГК) от 28,5 до 93,1 мг/л. В анионном составе преобладает сульфат-ион, в катионном – ион аммония. Данные воды уверенно можно назвать органогенными, как предлагал еще В.И. Вернадский, то есть это такие воды, где количество ОБ превышает общую минерализацию.

Таблица 1. Некоторые физико-химические показатели состава поверхностных вод ЯНАО

Table 1. Some physico-chemical indicators of the composition of surface waters of Yamalo-Nenets Autonomous District (YNAD)

Номер пробы Sample number	Место отбора, координаты Sampling point, coordinates	pH	Еh	TDS	Тип вод Type of water	Сорг DOC	XПК COD	ПО OD	ФК FA	ГК HA
		–	мВ mV	мг/л mg/L		мг/л mg/L	мгО ₂ /л mgO ₂ /L	мг/л mg/L		
Водосборный бассейн р. Таз/Catchment area of the Taz River										
984	просадка/depression	4,38	50	2	SO ₄ -Cl-NH ₄ -Ca	61,6	164,3	21,6	24,2	16,2
992	просадка/depression	5,22	300	7	Cl-HCO ₃ -NH ₄ -Ca	47,3	149,3	50,8	33,7	11,2
986	озеро/lake	4,50	300	4	SO ₄ -Ca-NH ₄ -Mg	27,9	114,5	14,4	17,2	9,3
989	озеро/lake	6,05	400	21	HCO ₃ -Ca-Na-Mg	13,3	43,5	10,8	3,6	8,5
991	озеро/lake	5,65	240	19	HCO ₃ -Ca-NH ₄	37,6	100,2	16	22,3	12,0
985	ручей/creek	6,10	500	14	HCO ₃ -Ca-Mg-Na	21,3	48,7	30,8	18,4	2,0
988	р. Вэсакаяха/Vesakayakha River	6,30	480	31	HCO ₃ -Ca-Na-Mg	18,1	48,1	18,4	11,7	5,0
993	р. Малая Хэяха Malaya Heyakha River	6,72	470	43	HCO ₃ -Ca-Na-Mg	14,6	39	9,6	9,5	4,1
990	р. Халытахоаяха Halytakhoayakha River	6,87	460	46	HCO ₃ -Ca-Na-Mg	7,2	25,7	3,2	4,2	1,8
983	р. Таз/Taz River	7,17	440	94	HCO ₃ -Ca-Mg	6,7	36,2	9,2	4,5	1,4
2. Водосборный бассейн р. Обь/Catchment area of the Ob River										
1015	просадка/depression	3,89	730	16	SO ₄ -NH ₄ -Ca	95,2	254	9,8	60,6	32,6
1016	просадка/depression	5,97	485	35	HCO ₃ -Ca-Na	37,1	120	37,6	23,1	12,4
1013	озеро/lake	5,96	480	11	HCO ₃ -Ca-Mg	8,7	26	7,2	2,8	4,2
1014	озеро/lake	5,63	525	7	HCO ₃ -Ca-Mg	17,9	45	23,2	12,3	4,1
1006	озеро/lake	6,40	420	24	HCO ₃ -Ca-Na	10,2	27,3	10,8	3,2	4,9
1007	озеро/lake	6,10	460	28	HCO ₃ -Ca-Mg	12,8	31	14,4	3,2	7,6
1032	оз. Кирилл-Выслор Lake Kirill-Vyslor	5,37	560	33	Cl-HCO ₃ -Na-Ca	6,2	19,3	3,7	2,0	2,9
1012	р. Нядаяха/Nyadayaha River	5,54	540	11	HCO ₃ -Ca-Mg	16,4	52	15,2	10,6	4,6
1009	ручей/creek	6,13	490	18	HCO ₃ -Mg-Ca-Na	26,3	98,5	18,4	19,2	5,4
1011	р. Васьюган/Vasyegan River	6,22	490	32	HCO ₃ -Na-Ca	9,2	24,7	9,6	5,6	2,4
1008	р. Ханмей/Khanmei River	7,25	435	37	HCO ₃ -Ca-Mg	4,6	12,3	3,2	2,2	1,0
1010	р. Обь/Ob River	7,85	405	130	HCO ₃ -Ca-Na	3,8	20,3	6,4	1,7	0,5
3. Водосборный бассейн р. Надым/Catchment area of the Nadym River										
1020	просадка/depression	5,06	600	7	SO ₄ -NH ₄	12,2	414	168	38,7	20,8
1019	озеро/lake	5,50	545	13	HCO ₃ -NH ₄ -Na	11,2	33,7	10,2	4	6
1018	р. Тьяха/Tyakha River	5,86	505	15	HCO ₃ -Ca-Na	10,3	26,8	11,4	6,1	2,6
1017	р. Маханыд Пусьяха Makhanyad Pusyakh River	6,6	450	68	HCO ₃ -Ca-Mg	3,2	4,6	3,0	1,6	0,7
4. Водосборный бассейн р. Пур/Catchment area of the Pur River										
1025	просадка/depression	3,93	105	3	SO ₄ -NH ₄	49,1	161	49,6	18,9	28,4
1031	просадка/depression	4,06	710	9	SO ₄ -NH ₄	30,1	90,3	33,6	18,5	10,1
1024	озеро/lake	4,10	320	2	SO ₄ NH ₄	40,8	126	44,8	27,4	11,7
1028	озеро/lake	4,44	680	7	SO ₄ -NH ₄	15,1	120	17,6	5,6	8,3
997	озеро/lake	5,27	560	12	HCO ₃ -Na	6,7	20,7	4,4	2	3
998	озеро/lake	5,96	210	17	HCO ₃ -Na	9,9	32,6	7,2	3,3	4,9
1001	озеро/lake	5,22	260	7	HCO ₃ -Na-Ca	6,6	17,7	5,6	2,2	3,3
1002	озеро/lake	5,42	550	10	HCO ₃ -NH ₄	44,2	118	23,2	17,0	25,6
995	озеро/lake	6,14	450	6	HCO ₃ -Ca-NH ₄	8,9	27,5	6,8	2,8	4,2
1023	озеро/lake	6,25	445	15	HCO ₃ -NH ₄ -Na	9,7	30,5	7,5	5,2	3,4
1026	р. Панкитьяха/Pankityakha River	4,35	690	24	SO ₄ -NH ₄ -Ca	23,6	96,5	11,8	15,8	6,8
1029	р. Апокуяха/Apokuyakha River	4,98	595	9	HCO ₃ -Na-NH ₄	12,0	32,5	13,1	7,4	3,2
1027	р. Пурле/Purle River	6,37	485	24	HCO ₃ -Na-Ca	9,5	26,7	9,1	5,9	2,5
994	р. Нгарка-Хадьтаяха Ngarka-Khadytayakha River	6,97	450	89	HCO ₃ -Na-Ca	16,7	44,5	14,4	10,8	4,6
996	р. Малая Хадьрьяха Malaya Khadyryakha River	6,99	470	140	HCO ₃ -Na-Ca	7,4	19,8	5,6	4,5	1,9
999	р. Лимбяха/Limbyaha River	6,08	500	19	HCO ₃ -Ca-Na	8,2	26,3	5,6	4,8	2,0
1000	р. Ямсовей/Yamsovey River	6,51	475	26	HCO ₃ -Ca-Na-Mg	5,7	15,2	4,0	3,4	1,4
1004	р. Аймальяха/Aimalyakha River	6,22	500	15	HCO ₃ -Ca-Na	8,9	20,2	8,96	5,3	2,3
1021	р. Седьяха/Sedyakha River	6,11	500	14	HCO ₃ -Ca-Mg	11,5	30,9	10,6	7,1	3,0
1022	р. Евояха/Evoyakha River	6,48	475	23	HCO ₃ -Ca-Na	5,3	14,2	6,7	3,0	1,3
1005	р. Пур/Pur River	5,52	540	19	HCO ₃ -Mg-NH ₄	15,4	82,6	28,8	10,8	3,2
Общее по всем участкам/General across all sites										
Среднее значение/Average		5,78	50	17	–	13,7	44,1	12,1	1,6	0,5
Минимальное значение/Minimum		3,89	730	2	–	3,2	4,6	3,0	60,5	32,6
Максимальное значение/Maximum		7,85	462	140	–	95,2	414	168	11,3	6,8

Речные воды (23 пробы). Характеризуются самыми высокими значениями минерализации для исследуемых вод (от 9 до 140, при среднем 41 мг/л), более высоким показателем pH, но с большими разбросами значений (от 4,1 до 7,8): ручьи и маленькие реки более кислые (4,1–6,0), большие водотоки более щелочные (6,0–7,8). Концентрации РОВ самые низкие: Сорг от 3,2 до 26,3 мг/л, ХПК от 4,6 до 98,5 мгО₂/л, ПО от 3,0 до 30,8 мгО₂/л, ФГК (ФК+ГК) от 2,2 до 24,6 мг/л. Среди анионов преобладает гидрокарбонат-ион, среди катионов – кальций, иногда натрий и магний.

Озерные воды (17 проб). Характеризуются промежуточными между водами просадок и речными водными значениями минерализации (от 2 до 33, при среднем 27 мг/л), pH (4,1–6,4), показателями РОВ: Сорг от 6,2 до 44,2 мг/л, ХПК от 17,7 до 126 мгО₂/л, ПО от 3,7 до 44,8 мгО₂/л, ФГК (ФК+ГК) от 4,9 до 12,4 мг/л. Анионы и катионы имеют сложный смешанный состав.

Более детально рассмотрим особенности распределения гумусовых кислот в водах. Гумусовые вещества попадают в водоемы в результате вымывания из почвы и торфов или в процессе разложения остатков растений, в том числе и водных. Почвенный гумус состоит из нерастворимой части гуминовых и фульвокислот. Гуминовые кислоты с молекулярной массой 1200–1500 и содержанием углерода 58 % могут образовывать в воде взвеси, коллоидные и истинные растворы [16, 32]. Фульвокислоты – это также высокомолекулярные соединения с массой 40000, содержат меньше углерода – 45–48 %, более диссоциированы и могут присутствовать в воде в коллоидном и истинно растворенном состоянии, их можно рассматривать либо как продукты разложения ГК, либо как их предшественников. При этом воды разных природно-климатических зон характеризуются различным соотношением ГК и ФК, определяемым спецификой почв [32, 33].

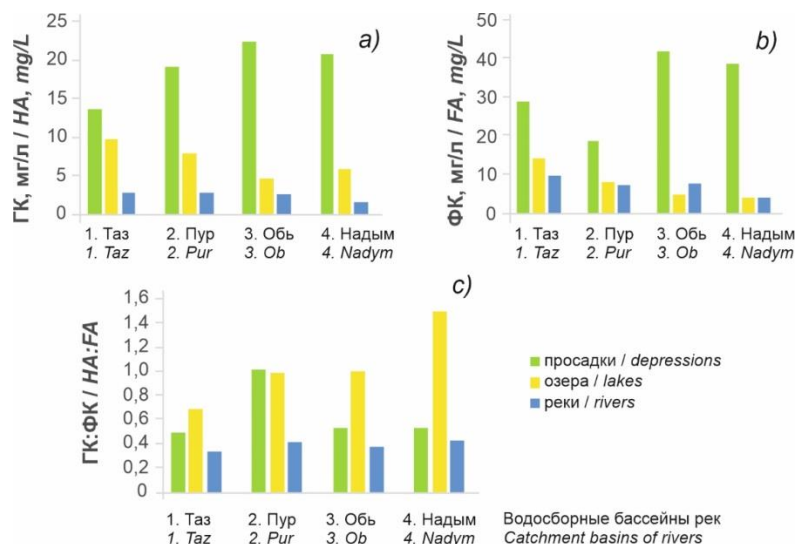


Рис. 2. Распределение в поверхностных водах ЯНАО: гуминовых кислот (а), фульвокислот (б) и отношения ГК:ФК (с)
Fig. 2. Distribution in the surface waters of the YNAD: humic acids (a), fulvic acids (b) and HA:FA ratio (c)

Среднее распределение ФГК в поверхностных водах ЯНАО наглядно можно увидеть на рис. 2. Кроме уже отмеченной закономерности уменьшения их концентраций в направлении просадка–озеро–река можно лишь сказать про большую контрастность такого изменения для водосборных бассейнов Оби и Надыма (рис. 2, a, b). Интереснее посмотреть отношение в водах ГК:ФК (рис. 2, c), которое меняется от 0,11 до 2,3 (в среднем 0,3–1,5) и в целом соответствует такому отношению в верхних горизонтах тундровых почв региона (0,2–0,9), приведенному в работах [32, 34]. Более высокие значения этого показателя в водах относительно почв могут свидетельствовать о влиянии мерзлых органогенных горизонтов почв, добавляющих при оттаивании гумус. Самое высокое отношение ГК:ФК при общем пониженном количестве ФГК в озерах соответствует холодным и влажным климатическим условиям, когда болота являются источником ГК, но биопродуктивность и скорость разложения ОВ низка. Низкие комбинации ГК:ФК при не-

больших их концентрациях в реках говорят о высокой степени разложения ОВ, что, в частности, подтверждается превалированием гидрокарбонат-иона в анионном составе вод.

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов форм миграции мы не стали группировать по разным водосборным бассейнам, поскольку сильных различий по составу вод не было выявлено. Более принципиально разделение по категориям просадка–озеро–река. В табл. 2 приведены формы миграции ФГК относительно их концентраций в водах. То есть показано, сколько в % расходуется имеющихся в водах ГК и на какие соединения. Но исследование было бы неполным без рассмотрения следующей задачи: сколько в % расходуется катионов (элементов) относительно своего содержания в водах, то есть какую их часть связывают ФГК. Такие результаты приведены в табл. 3, где для каждого иона показаны основные формы миграций (>1 %), включая и с ФГК.

Исходя из полученных расчетных данных, приведенных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что фульвокислоты имеют большую способность к комплексообразованию по сравнению с гуминовыми кислотами. Как показали расчеты, они образуют пять соединений с основными катионами в значениях >1 %: NaФК^- , FeФК^0 , MgФК^0 , CaФК^0 , KФК^- , и еще восемь соединений с микрокомпонентами в значениях >0,1 %: AlФК^+ , $(\text{Fe}(\text{ФК})_2)^{2-}$, LiФК^- , $(\text{Cu}(\text{ФК})_2)^{2-}$, CuФК^0 , ZnФК^0 , NiФК^0 , MnФК^0 . При этом достаточно много мигрируют фульвокислоты в виде собственно $(\text{ФК})^{2-}$, в среднем 30–50 %. Гуминовые кислоты менее склонны к комплексообразованию, большей частью (от 50 до 99 %) мигрируют в свободном виде $(\text{ГК})^{2-}$. Для них характерно образование соединений только с магнием и кальцием. В нашем случае появляются еще соединения MnГК^0 , NiГК^0 , правда в небольших долях.

Более интересны, по нашему мнению, результаты, представленные в табл. 3. Основные катионы (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , $\text{Fe}^{2+,3+}$), а также большинство микрокомпонен-

тов (Mn, Li, Ba, Ni, Zn, Sr, Cr), прежде всего, мигрируют в простой ионной форме. Самое распространенное комплексное соединение – с ФГК, чаще с ФК. При этом в некоторых случаях доля такого соединения достигает 10 % (Fe, Na), 30 % (Mn, Li), а такие элементы, как Ni и Cu, лучше мигрируют в комплексных соединениях с ФГК, чем в простой ионной форме. Таким образом, в сравнении с другими лигандами влияние гумусовых кислот в данных водах на миграцию элементов значительно.

Можно также отметить, что такие элементы, как железо, марганец и алюминий, образуют множество вариаций соединений, зависящих от различных изменений геохимической среды. Из-за большого объема информации невозможно было представить все полученные при расчетах формы миграции. Поэтому, например, соединение AlФК^+ попало в табл. 2 как возможное, а в табл. 3 уже указано, что Al не образует в значимых количествах формы с ФГК. Поскольку в пересчете на алюминий форма AlФК^+ в среднем для просадок соответствует всего 0,4 %.

Таблица 2. Результаты расчетов форм миграции ГК в природных водах ЯНАО (пределы содержаний и среднее значение)

Table 2. Results of calculations of HA migration forms in the natural waters of the YNAD (limits of contents and average value)

Формы миграции/Migration forms	Просадки/Depressions (n=5)	Озера/Lakes (n=14)	Реки/Rivers (n=23)
Формы миграции с ФК, % от ФК/Migration forms with FA, % from FA			
$(\text{ФК})^{2-}/(\text{FA})^{2-}$	<u>17,8–41,8</u> 30,9	<u>13,5–71,7</u> 48,3	<u>6,0–56,9</u> 33,9
$\text{NaФК}^-/\text{NaFA}^-$	<u>1,5–55,1</u> 19,1	<u>11,5–81,1</u> 31,7	<u>40,7–81,2</u> 42,5
$\text{FeФК}^0/\text{FeFA}^0$	<u>6,7–75,5</u> 35,4	<u>0,1–15,2</u> 4,3	<u><0,1–15,5</u> 2,8
$\text{MgФК}^0/\text{MgFA}^0$	<u>0,5–34,9</u> 8,1	<u>1,1–11,0</u> 5,8	<u>2,3–34,9</u> 9,6
$\text{CaФК}^0/\text{CaFA}^0$	<u>0,5–3,7</u> 1,5	<u>0,8–15,9</u> 4,5	<u>1,2–18,1</u> 6,6
$\text{KФК}^-/\text{KFA}^-$	<u>0,4–6,3</u> 1,9	<u>0,3–7,8</u> 2,2	<u>0,11–5,66</u> 2,39
$\text{AlФК}^+/\text{AlFA}^+$	<u><0,1–3,5</u> 1,3	–	<u><0,01–0,99</u> 0,11
$(\text{Fe}(\text{ФК})_2)^{2-}/(\text{Fe}(\text{FA})_2)^{2-}$	<u>0,1–0,7</u> 0,4	–	–
$\text{LiФК}^-/\text{LiFA}^-$	<u>0,03–0,80</u> 0,33	<u>0,05–0,66</u> 0,34	<u>0,12–1,22</u> 0,51
$(\text{Cu}(\text{ФК})_2)^{2-}/(\text{Cu}(\text{FA})_2)^{2-}$	<u>0,07–0,23</u> 0,15	<u>0,02–2,35</u> 0,53	<u>0,01–1,14</u> 0,38
$\text{CuФК}^0/\text{CuFA}^0$	–	<u>0,01–4,27</u> 0,79	<u>0,03–2,88</u> 0,58
$\text{ZnФК}^0/\text{ZnFA}^0$	<u>0,06–0,27</u> 0,14	–	–
$\text{NiФК}^0/\text{NiFA}^0$	–	<u><0,01–0,52</u> 0,16	<u>0,01–0,81</u> 0,18
$\text{MnФК}^0/\text{MnFA}^0$	–	–	<u><0,01–0,51</u> 0,12
Формы миграции с ГК, % от ГК/Migration forms with HA, % from HA			
$(\text{ГК})^{2-}/(\text{HA})^{2-}$	<u>78,4–98,2</u> 90,2	<u>78,9–98,6</u> 89,1	<u>48,2–96,1</u> 76,9
$\text{MgГК}^0/\text{MgHA}^0$	<u>0,4–18,3</u> 4,8	<u>0,4–6,0</u> 3,2	<u>1,1–18,3</u> 7,2
$\text{CaГК}^0/\text{CaHA}^0$	<u>1,2–6,7</u> 3,8	<u>1,3–17,5</u> 7,1	<u>1,8–41,5</u> 15,3
$\text{MnГК}^0/\text{MnHA}^0$	<u>0,19–1,97</u> 1,01	<u><0,01–0,94</u> 0,38	<u>0,03–1,29</u> 0,33
$\text{NiГК}^0/\text{NiHA}^0$	<u>0,05–0,20</u> 0,13	<u>0,02–0,43</u> 0,13	<u>0,02–0,69</u> 0,18

Примечание. Приведены формы миграции, содержание которых: >1 % для основных катионов и >0,1 % для микрокомпонентов.

Note. The forms of migrations are given, the content of which is >1 % for basic cations, and >0,1 % for micro-components.

Таблица 3. Результаты расчетов форм миграции основных катионов и некоторых микроэлементов природных вод ЯНАО (пределы содержаний и среднее значение), % от валовых растворенных форм элемента

Table 3. Results of calculations of migration forms of basic cations and some trace elements of natural waters of the YNAD (limits of contents and average value), % of the gross dissolved forms of the element

Элемент Elements	Формы миграции Migration forms (>1 %)	Просадки/Depressions (n=5)	Озера/Lakes (n=14)	Реки/Rivers (n=23)
Ca ²⁺	Ca ²⁺	89,8–96,5 94,2	93,5–98,8 97,7	96,0–99,1 98,3
	CaФК ⁰ /CaFA ⁰	0,3–1,5 0,6	–	–
	CaГК ⁰ /CaHA ⁰	2,6–7,6 4,1	0,7–5,6 1,7	0,1–2,1 0,4
	CaSO ₄ ⁰	0,1–2,8 1,0	–	0,1–2,1 0,4
Na ⁺	Na ⁺	90,5–97,7 96,1	94,9–99,8 98,6	95,8–99,8 98,8
	NaFA [–]	2,2–9,4 3,8	0,1–5,1 1,3	0,1–4,1 1,2
	(NaHPO ₄) [–]	–	–	<0,1–9,7 2,8
Mg ²⁺	Mg ²⁺	92,9–97,9 95,8	96,1–99,3 98,5	96,0–99,3 98,6
	MgFA ⁰	0,5–2,2 0,9	<0,1–1,2 0,3	–
	MgSO ₄ ⁰	0,1–3,7 1,3	–	–
	MgHA ⁰	1,2–3,6 1,9	0,3–2,6 0,8	–
K ⁺	K ⁺	94,8–98,7 97,8	97,2–99,9 99,2	97,7–99,8 99,3
	KFA [–]	1,2–5,2 2,1	0,1–2,7 0,7	<0,1–2,2 0,6
Fe ^{2+,3+}	Fe ²⁺	32,2–95,7 45,8	15,4–91,0 37,4	<0,1–43,3 11,2
	(Fe(OH) ₂) ⁺	<0,1–62,9 43,7	<0,1–77,1 47,0	2,5–69,9 42,1
	Fe(OH) ₃ ⁰	<0,1–18,3 4,3	<0,1–32,7 14,2	0,6–81,2 43,7
	Fe ³⁺	<0,1–9,8 3,7	–	<0,1–1,7 0,2
	FeFA ⁰	1,3–5,8 2,9	0,1–8,6 1,2	<0,1–1,5 0,4
	FeCl ⁺	–	<0,1–34,8 2,7	–
	(Fe(OH) ₄) [–]	–	–	<0,1–26,6 2,6
Mn ²⁺	Mn ²⁺	64,8–84,6 78,6	73,4–95,2 90,0	70,7–97,0 92,5
	MnHA ⁰	12,5–30,2 18,1	3,8–24,2 8,5	0,2–7,1 3,3
	MnFA ⁰	1,0–3,8 1,7	0,1–2,6 0,7	<0,1–2,3 0,6
	MnSO ₄ ⁰	0,1–3,9 1,4	–	0,1–3,6 0,7
	MnCO ₃ ⁰	–	–	<0,1–24,5 1,8
	(MnHCO ₃) ⁺	–	–	<0,1–4,4 1,1
Li ⁺	Li ⁺	71,1–91,7 87,2	82,9–99,5 95,1	66,8–98,3 93,3
	LiFA [–]	8,1–28,1 12,6	0,4–16,8 4,8	0,2–14,0 4,2
	Li ₂ CO ₃ ⁰	–	–	<0,1–32,5 2,6
Ba ²⁺	Ba ²⁺	96,6–99,5 98,1	98,6–99,7 99,3	98,1–99,5 98,5
	BaFA ⁰	0,4–1,7 0,7	<0,1–0,9 0,2	<0,1–0,7 0,2
	BaSO ₄ ⁰	0,1–3,0 1,1	0,1–0,6 0,2	0,1–2,2 0,5
Ni ²⁺	Ni ²⁺	18,7–43,6 35,7	36,1–77,2 59,5	40,6–90,0 68,6

	NiHA ⁰	<u>42,2–57,4</u> 49,3	<u>20,5–40,9</u> 31,8	<u>0,8–28,5</u> 15,1
	NiFA ⁰	<u>8,7–22,3</u> 13,6	<u>1,0–22,9</u> 7,4	<u>0,2–29,3</u> 8,8
	NiCO ₃ ⁰	–	–	<u><0,1–50,6</u> 4,3
	(NiHCO ₃) ⁺	–	–	<u><0,1–12,1</u> 2,9
Cu ²⁺	(Cu(FA) ₂) ²⁻	<u>48,3–81,7</u> 56,2	<u>2,2–69,5</u> 27,2	<u>0,2–66,6</u> 29,1
	CuFA ⁰	<u>16,2–43,1</u> 35,8	<u>27,9–63,1</u> 31,9	<u>5,6–70,9</u> 52,7
	CuHA ⁰	<u>2,1–12,7</u> 7,4	<u>2,3–42,8</u> 17,5	<u>0,5–17,5</u> 6,4
	Cu ²⁺	–	<u>0,2–13,1</u> 3,2	<u>0,3–12,5</u> 3,3
	CuCO ₃ ⁰	–	–	<u><0,1–89,6</u> 9,4
Zn ²⁺	Zn ²⁺	<u>74,3–92,1</u> 87,6	<u>85,6–98,9</u> 94,8	<u>67,5–98,2</u> 93,9
	ZnHA ⁰	<u>2,2–5,6</u> 3,3	<u>0,6–4,5</u> 1,5	<u><0,1–1,2</u> 0,5
	ZnFA ⁰	<u>5,1–19,1</u> 8,3	<u>0,3–11,8</u> 3,4	<u>0,1–9,8</u> 3,1
	ZnCO ₃ ⁰	–	–	<u><0,1–32,0</u> 2,2
Sr ²⁺	Sr ²⁺	<u>98,1–99,6</u> 98,6	<u>98,9–99,9</u> 99,6	<u>98,2–99,7</u> 99,3
	SrFA ⁰	<u>0,4–1,6</u> 0,6	<u><0,1–0,9</u> 0,2	<u><0,1–0,7</u> 0,2

Также установлено, что ионы Co³⁺, Cr²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺ не образуют органоминеральные комплексы с ФК и ГК в значимых количествах и мигрируют в простых ионных формах (Cr²⁺), гидрохлоридных комплексах, гидроокислах и других формах ((Co₂(CO₃)₃)⁰, (Al₂(CO₃)₃)⁰, (AlHPO₄)⁺, (Al(HPO₄)₂)⁻, (AlOH)²⁺, (Al(OH)₂)⁺, (AlSO₄)⁺, Al(OH)₃⁰, (AlO₂)⁻, (AlO(OH)₂)⁻, (Al(OH)₄)⁻, (HSi₂O₆)³⁻).

Рассмотрим основные органоминеральные формы миграции ГК и химических элементов отдельно относительно каждого типа водного объекта.

Просадки. Ожидаемо для данных вод большое влияние ФГК, поскольку концентрации ГК здесь превышают минерализацию иногда в десятки раз.

Если рассматривать относительно самих ГК (табл. 2), то это не так очевидно. Больше всего ФК в водах расходуется на соединения с железом, иногда до 75 %, в среднем 35,4 %. Затем следуют NaФК⁻ (в среднем 19 %), MgФК⁰ (8 %), KФК⁻ (1,9 %), CaФК⁰ (1,5 %). Достаточно активно, по сравнению с другими водами, мигрирует Al в форме AlФК⁺ (в среднем 1,3 %). Из микрокомпонентов: LiФК⁻, (Cu(ФК)₂)²⁻ и только в водах просадок появляется ZnФК⁰. ГК расходуются неактивно, предпочитая мигрировать в свободной ионной форме (в среднем 90 %), незначительно связываются с Mg (4,8 %) и Ca (3,8 %), из микрокомпонентов – с Mn и Ni.

Если рассматривать, сколько они связывают элементов, то по сравнению с реками и озерами для просадок наблюдаются максимальные результаты (табл. 3). ФК связывают в среднем (%): меди – 35,8; никеля – 22,3; лития – 12,6; цинка – 8,3; натрия – 3,8; железа – 2,9; калия – 2,1; марганца – 1,7. При этом ГК, несмотря на низкий процент их связываемости, иногда оказывают большее влияние на некоторые элементы, чем ФК. В среднем ГК связывает (%): ни-

келя – 49,3; марганца – 18,1; кальция – 4,1; цинка – 3,3; магния – 1,9.

В связи с особенным анионным составом вод появляются сульфатные формы для некоторых элементов, в частности для магния, марганца, бария.

Некоторые исследования в аналогичных низкоминерализованных и заболоченных водах также подтверждают наличие сульфатных форм, высокую степень связывания ГК с медью, цинком, марганцем, железом [35, 36], отсутствие такой связи в кислой среде с хромом и кобальтом [37].

Озера. Около 50 % ФК взаимодействуют с основными ионами, остальная половина мигрирует в виде (ФК)²⁻. Что касается микрокомпонентов, ФК образуют соединения с медью в форме (Cu(ФК)₂)²⁻ и CuФК⁰, литием в форме LiФК⁻ и никелем в форме NiФК⁰. Около 10 % ГК расходуются на формирование соединений с кальцием и магнием, и 0,5 % – с марганцем и никелем.

При этом ФК связывают в среднем (%): 79,1 меди; 7,4 никеля; 4,8 лития; 3,4 цинка; 1,3 натрия; 1,2 железа; остальных – менее 1. ГК связывают в среднем (%): 31,8 никеля; 17,5 меди; 8,5 марганца; 1,7 кальция; 1,5 цинка.

Воды озер арктических территорий России характеризуются тесной связью многих ионов металлов с содержанием ОБ [4, 6, 31]. Исследования по Западной Сибири подтверждают высокое сродство Cu, Ni, Zn, Fe к органическим лигандам гумусовой природы [4]. Для высокоминерализованных и более щелочных вод озер лесостепных и степных районов характерны в основном карбонатные формы миграций [38, 39].

Реки. Около 65 % фульвокислот взаимодействуют с основными ионами, чуть более 30 % мигрирует в виде собственно (ФК)²⁻. Из микрокомпонентов с ФК

взаимодействуют медь, литий, никель, марганец, алюминий (в сумме меньше 2 %). Чуть менее 25 % ГК расходуется на формирование соединений с кальцием, магнием, марганцем и никелем. В целом при повышении pH водной среды и снижении доли ФГК (просадка–озера–реки) количество хелатных комплексов уменьшается, что подтверждается и данными других авторов по рекам [8, 16, 40].

При этом ФК связывают в среднем (%): 81,8 меди; 8,8 никеля; 4,2 лития; 3,1 цинка; 1,2 натрия, остальных – менее 1. ГК связывают в среднем (%): 15,1 никеля; 6,4 меди; 3,3 марганца.

В связи с общим увеличением гидрокарбонат-иона иногда появляются карбонатные комплексы, в основном для микрокомпонентов: марганца, лития, никеля, меди, цинка, стронция. Макрокомпоненты не образуют карбонатные соединения из-за особенностей среды – она достаточно кислая ($pH < 7$). Например, для образования $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ и $FeCO_3$ показатель pH должен быть $> 7,5$, для $MgCO_3$ – $> 8,0$ [41]. Поэтому количество гидрокарбонат-иона при таком pH недостаточное для формирования данных комплексов.

Таким образом, влияние ГК на состав поверхностных вод региона достаточно велико, даже если учитывать только растворенные формы миграции. И дело не только в высоких концентрациях самих органических веществ. Примерно такие же содержания ФГК в водах угленосных отложений, как показали предыдущие наши исследования [42], не сыграли значительной роли в миграции элементов, поскольку воды отличались высокой минерализацией. То есть важен определенный баланс между органической и неорганической (литогенной) составляющей вод. В нашем случае, когда концентрации РОВ сопоставимы с суммой анионов и катионов, а часто и превышают их, эффект влияния первых на состав вод максимален. Это необходимо учитывать при различных физико-химических расчетах, например, расчетах равновесий в системе вода–порода–ОВ.

Стоит, правда, оговориться, что влияние ФГК наибольшим образом сказывается не на миграции основных ионов, а на миграции микрокомпонентов. Максимально связывают в сумме (в виде $(Cu(ФК)_2)^{2-}$, $Cu(ФК)^0$, $CuГК^0$) ГК с медью – в среднем от 88,1 до 99,4 % (то есть почти полностью). На втором месте стоит никель ($Ni(ФК)^0$, $NiГК^0$) – от 23,9 до 62,9 %, далее марганец ($Mn(ФК)^0$, $MnГК^0$) – от 4,2 до 19,8 %, литий ($Li(ФК)^-$) и цинк ($Zn(ФК)^0$, $ZnГК^0$) – от 4,2 до 12,6 % и от 3,6 до 11,6 %, соответственно. Железо связывается менее охотно и только в виде $Fe(ФК)^0$ – от 0,4 до 2,9 % в среднем, максимально до 8,6 %.

Выводы

На территории Ямало-Ненецкого автономного округа в тундровой и лесотундровой природных зонах практически повсеместно распространены ультрапресные поверхностные воды с высокими концентрациями РОВ и, прежде всего, гумусовых кислот. При сравнении вод разных водосборных бассейнов рек не было выявлено особых различий. Интереснее было посмотреть эволюцию состава вод в направлении просадки–озера–река. Проведенные исследова-

ния распределения в водах региона гумусовых кислот и расчеты их растворенных форм миграции показали следующие результаты.

1. Воды просадок, расположенных в возвышенных частях водоразделов, характеризуются наибольшим показателем соотношения РОВ/Σионов (иногда в десятки раз), как и самыми высокими концентрациями гумусовых кислот, что говорит о существенном влиянии торфяных горизонтов почв на формирование их состава. На это указывает и завышенный показатель ГК:ФК относительно почв. Для них характерны самые максимальные показатели связываемости элементов органическим веществом. При этом гуминовые кислоты иногда оказывают большее влияние на некоторые элементы, чем фульвокислоты (например, для марганца, кальция, никеля, магния).
2. При поверхностном стоке воды в озера увеличивается минерализация вод, а количество растворенных органических веществ, наоборот, уменьшается. При общем пониженном количестве ФГК (относительно просадок) для вод озер характерно самое большое отношение ГК:ФК, что можно объяснить холодными и влажными условиями их формирования. Количество форм миграции элементов с гумусовыми кислотами уменьшается, но остается на высоком уровне.
3. Воды просадок и озер питают реки, воды которых, в свою очередь, характеризуются самыми высокими значениями минерализации, более высоким показателем pH, минимальными концентрациями РОВ (в том числе гумусовых кислот). Низкие соотношения ГК:ФК указывают на хорошую степень разложения ОВ, что, в частности, подтверждается преобладанием гидрокарбонат-иона в анионном составе вод. Несмотря на появление карбонатных форм миграции, все-таки органоминеральные комплексы продолжают превалировать.
4. В целом высокие концентрации гумусовых кислот поверхностных вод, имеющих низкую общую минерализацию, обеспечили большой процент образования органоминеральных соединений. При этом при рассмотрении форм миграции самих ФГК это было не так очевидно. Мы можем только отметить, что более подвержены комплексообразованию фульвокислоты (в среднем от 50 до 70 % ФК образуют комплексы), в то время как гуминовые кислоты предпочитают мигрировать в ионном виде $(ГК)^-$ (в среднем от 70 до 90 %).
5. Более интересной оказалась обратная задача: рассмотрение форм миграции основных ионов и микрокомпонентов с гумусовыми кислотами. Большинство мигрируют в простой ионной форме, однако на втором месте – соединения с ФГК, чаще с фульвокислотами. Доля таких соединений иногда оказывается очень значительной, больше всего это касается микрокомпонентов. Наиболее активно связываются с органическим веществом медь и никель – до 100 %, марганец – до 35 %, литий – до 28 %, цинк – до 25 %, железо, кальций и натрий – до 9 %, магний и калий – до 5 %.

Конечно, стоит отметить, что это только расчетные исследования, которые необходимо подтверждать натурными наблюдениями, что мы и планируем сделать далее. Но уже сейчас очевидно влияние гумусовых кислот на состав вод, особенно при рассмотрении формирования вод просадок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сезонные и межгодовые вариации концентраций и стоков растворенных и взвешенных форм органического углерода, железа и марганца Северной Двины в Белое море / В.В. Гордеев, А.И. Коченкова, А.С. Лохов, А.Е. Яковлев, С.К. Белорыков, В.Ю. Федулов // *Океанология*. – 2021. – Т. 61. – № 1. – С. 41–55.
2. Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding seas / R.M. Holmes, J.W. McClelland, B.J. Peterson, S.E. Tank, E. Bulygina, T.I. Eglinton, V.V. Gordeev, T.Y. Gurtovaya, P.A. Raymond, D.J. Repeta, R. Staples, R.G. Striegl, A.V. Zhulidov, S.A. Zimov // *Estuaries and Coasts*. – 2012. – V. 35. – P. 369–382.
3. Major and trace elements in suspended matter of Western Siberian rivers: first assessment across perma-frost zones and landscape parameters of watersheds / I.V. Krickov, A.G. Lim, R.M. Manasyrov, S.V. Loiko, S.N. Vorobyev, O.S. Pokrovsky, V.P. Shevchenko, O.M. Dara, V.V. Gordeev // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2020. – V. 269 – P. 429–450.
4. Геохимические закономерности распространения элементов в водах озер арктических регионов / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева, В.Ю. Хорошавин // *Геохимия*. – 2020. – Т. 65. – № 6. – С. 521–532.
5. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia / I.S. Ivanova, O.G. Savichev, N.S. Trifonov, Yu.V. Kolubaeva, N.A. Volkova // *Water*. – 2021. – V. 13. – P. 3107.
6. Дину М.И., Шкинев В.М. Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам // *Геохимия*. – 2020. – Т. 65. – № 2. – С. 165–177.
7. Mechanism and multi-step kinetic modelling of Cr(VI) adsorption, reduction and complexation by humic acid, humin and kerogen from different sources / S. Barnie, J. Zhang, P. Obeng, A. Duncan, C. Adenutsi, L. Xu, H. Chen // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V. 28. – P. 38985–39000.
8. Левшина С.И., Матюшкина Л.А. Особенности распределения растворенных форм металлов и металло-гумусовых комплексов в водах Зейского водохранилища // *Водные ресурсы*. – 2021. – Т. 48. – № 6. – С. 685–695.
9. Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific / Y. Yamashita, J. Nishioka, H. Obata, H. Ogawa // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 4505.
10. Arsenate removal from underground water by polystyrene-confined hydrated ferric oxide (HFO) nanoparticles effect of humic acid / Y. Deng, Q. Zhang, Q. Zhang, Y. Zhong, P. Peng // *Environmental science and pollution research*. – 2020. – V. 27. – P. 6861–6871.
11. Impact of competitive Fe(III) ion on the complexation of humic acid and toxic metal ions / Y. Yamamoto, F. Kita, N. Isono, S. Imai // *The Japan Society for Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 66. – P. 875–883.
12. Metal speciation in water of the flooded mine «Arsenic» (Karelia, Russia): equilibrium-kinetic modeling with a focus on the influence of humic substances / E. Cherkasova, A. Konyshev, E. Soldatova, E. Sidkina, M. Mironenko // *Aquatic Geochemistry*. – 2021. – V. 27. – P. 141–158.
13. Линник И.А., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 273 с.
14. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*. – 1978. – V. 6. – P. 387–408.
15. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева, И.С. Сироткина, Т.К. Велюханова, Л.Н. Инцирвели, Н.С. Замокина // *Геохимия*. – 1979. – № 4. – С. 598–607.
16. Липатникова О.А., Гричук Д.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища // *Вестник Московского Университета Сер. 4. Геология*. – 2011. – № 2. – С. 51–59.
17. Линник П.Н., Жежеря В.А. Особенности гидрохимического режима водоемов урбанизированной территории в летний период. II. Сосуществующие формы металлов // *Экологическая химия*. – 2021. – Т. 30. – № 3. – С. 129–142.
18. Alberts J.J., Takacs M., Pattanayek M. Naturel organic matter from a Norwegian lake: possible structural changes resulting from lake acidification // *Humic Substances*. – Sawston: Nova, 2000. – P. 261–275.
19. Evans C.D., Monteith D.T. Water chemistry discussion // *UK Acid Waters Monitoring Network: 10 Year Report*. – London: ENSIS Publ., 2000. – P. 269–303.
20. Vinodh R., Padmavathi R., Sangeetha D. Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process // *Desalination*. – 2011. – V. 267. – P. 267–276.
21. Fluorescent characteristics and metal binding properties of individual molecular weight fractions in municipal solid waste leachate / J. Wu, H. Zhang, L.M. Shao, P.J. He // *Environmental Pollution*. – 2012. – V. 162. – P. 63–71.
22. Organic and organo-mineral colloids of discontinuous permafrost zone / O.S. Pokrovsky, R.M. Manasyrov, S.V. Loiko, L.S. Shirokova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 188. – P. 1–20.
23. Impact of global change on the biogeochemistry and ecology of an Arctic freshwater system / J.E. Hobbie, B.J. Peterson, N. Bettez, L. Deegan, W.J. O'Brien, G.W. Kling, G.W. Kipphut, W.B. Bowden, A.E. Hershey // *Polar Research*. – 1999. – V. 18. – P. 207–214.
24. Frey K.E., Siegel D.I., Smith L.C. Geochemistry of west Siberian streams and their potential response to permafrost degradation // *Water Research*. – 2007. – V. 43. – P. W03406.
25. Temperature regimes of northern taiga soils in the isolated permafrost zone of Western Siberia / O.Y. Goncharova, G.V. Matyshak, A.A. Bobrik, N.G. Moskalenko, O.E. Ponomareva // *Eurasian Soil Science*. – 2015. – V. 48. – P. 1329–1340.
26. Решетько М.В., Моисеева Ю.А. Климатические особенности и статистические оценки изменения элементов климата в районах вечной мерзлоты на территории севера Западной Сибири // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 4. – С. 108–118.
27. Шамилишвили Г.А., Абакумов Е.В., Печкин А.С. Особенности почвенного покрова Надымского района, ЯНАО // *Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа*. – 2016. – № 4. – С. 12–16.
28. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году». – М.: НИА-Природа, 2019. – 290 с.
29. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. – М.: ВНИИЦ. – 2005. – 7 с.
30. Гаррельс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Изд-во «Мир», 1968. – 368 с.
31. Иванова И.С., Колубаева Ю.В. Тяжелые металлы в поверхностных водах Ямало-Ненецкого автономного округа // *Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа – XXI век*. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2021 – С. 67–70.

32. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. – М.: Изд-во «Наука», 1996. – 256 с.
33. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. – 2008. – № 1. – С. 50–55.
34. Василевская В.Д., Иванов В.В., Богатырев Л.Г. Почвы севера Западной Сибири. – М.: Изд-во Моск. университета, 1986. – 227 с.
35. Формы миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова, Е.С. Сидкина, И.С. Иванова, Ц. Ли, И. Дон, Чж. Сунь // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020. – С. 309–312.
36. 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.
37. Формы миграции тяжелых металлов и химический состав поверхностных вод в районе шахты «Мышьяковская» (Питкярантский рудный район, Южная Карелия) / А.А. Кобышев, Е.С. Сидкина, Е.В. Черкасова, М.В. Мироненко, А.Г. Гридасов, А.В. Жилкина, И.А. Бугаев // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 9. – С. 930–936.
38. Гаськова О.Л., Складорова 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.
39. Борзенко С.В., Фёдоров И.А. Основные формы миграции металлов в присутствии гуминовых веществ в содовых озерах Восточного Забайкалья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 18–27.
40. Левшина С.И. Роль гумусовых кислот в миграции металлов в речных водах Приамурья // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42. – № 6. – С. 635–646.
41. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 116. – P. 104579.
42. Лепокурова О.Е., Трифонов Н.С., Домрочева Е.В. Миграционные формы основных ионов подземных вод угленосных отложений Кузбасса с акцентом на соединения с гумусовыми кислотами (по результатам моделирования) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 76–89.

Поступила 18.02.2022 г.

Информация об авторах

Лепокурова О.Е., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Иванова И.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Трифонов Н.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Колубаева Ю.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Соколов Д.А., доктор биологических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; ведущий научный сотрудник Института почвоведения и агрохимии СО РАН.

UDC 556.314

DISSOLVED FORMS OF MIGRATION OF HUMIC SUBSTANCES IN SURFACE WATER BODIES OF THE YAMAL-NENETS AUTONOMOUS DISTRICT

Olesya E. Lepokurova^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Irina S. Ivanova¹,
ivanovais_1986@mail.ru

Nikolay S. Trifonov¹,
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

Yuliya V. Kolubaeva¹,
Kolubaeva@inbox.ru

Denis A. Sokolov^{1,3},
Sokolovdenis@mail.ru

¹ Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskaya avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS,
8/2 Ac. Lavrentieva avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance. *The river and lake waters of the Arctic regions of Western Siberia are enriched with dissolved organic matter, primarily humic acids, which are characterized by a good ability to form stable organomineral complexes. When studying the formation of the chemical composition of such waters, it is necessary to take into account the complex compounds that shift the equilibrium in geochemical processes (in dissolution, leaching, sedimentation and co-precipitation, etc.) towards the aqueous phase, thereby directly affecting the composition of waters. In the case of humic acids, a sufficient data on thermodynamic constants have been accumulated which made it possible to conduct numerical modeling.*

The main aim is to consider the features of the distribution of humic substances (fulvic and humic acids) in the surface waters of the region and to calculate the migration forms based on the available new data on the chemical composition. Other issues are to study in what quantity and what elements are bound by humic substances; and whether there are differences between the waters belonging to different river basins. We also determine the role of organic matter, mainly humic substances, in the formation of the chemical composition of waters.

Objects: surface water bodies of the tundra and forest-tundra natural zones of the Yamalo-Nenets Autonomous District. The authors tried to cover the main stages of the surface water evolution in the direction of depression – large lakes – rivers, as well as consider the water bodies of different drainage basins of four main rivers – Taz, Pur, Ob, Nadym. As a result, 23 watercourses (large and small rivers) and 24 reservoirs (20 lakes of different sizes and 4 depressions) were studied.

Methods. Chemical composition of water was determined by standard methods at the Basic Research Laboratory of Hydrogeochemistry of the Tomsk Polytechnic University, the analysis of fulvic acids and humic acids was carried out by titration to account for bichromate consumed for the oxidation of carbon of fulvohumic acids. The migration forms of humic substances and chemical elements were calculated using the HydroGeo software.

Results. The features of distribution of humic substances in the direction of depression–lake–river in the main drainage basins of rivers in the north of Western Siberia were studied. The dissolved migration forms of humic acids relative to their concentrations were determined by thermodynamic calculations, and the forms of migrations of the main ions and trace elements were determined taking into account the content of humic acids, i. e. it is shown which part of them binds into organomineral complexes. It was determined that compounds with fulvohumic acids are the most common in all the described waters, but their maximum proportion is typical for depressions. Some of the trace elements are more prone to form organomineral forms than others: Cu, Ni, Mn, Li, Zn, Fe. Fulvic acids are more susceptible to complex formation. The patterns obtained must be taken into account when considering the conditions for the formation of these waters.

Key words:

Dissolved migration forms, thermodynamic modeling, humic substances, organomineral complexes, surface waters, Arctic, Yamalo-Nenets Autonomous District.

Field works and thermodynamic modeling of numerical forms of migration of chemical elements in waters of Yamalo-Nenets Autonomous District were financially supported by the RSF project no. 20-77-10084 and part of field works was funded by the project of fundamental scientific researches of the Russian Academy of Sciences no. 0266-2022-0016.

REFERENCES

- Gordeev V.V., Kochenkova A.I., Lokhov A.S., Yakovlev A.E., Belorukov S.K., Fedulov V.Yu. Seasonal and inter annual variations between concentrations and fluxes of dissolved and particulate organic carbon, iron and manganese from the Severnaya Dvina river to the White Sea. *Oceanology*, 2021, vol. 61, no. 1, pp. 34–47.
- Holmes R.M., McClelland J.W., Peterson B.J., Tank S.E., Buliygina E., Eglinton T.I., Gordeev V.V., Gurtovaya T.Y., Raymond P.A., Repeta D.J., Staples R., Striegl R.G., Zhulidov A.V., Zimov S.A. Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding seas. *Estuaries and Coasts*, 2012, vol. 35, pp. 369–382.
- Krickov I.V., Lim A.G., Manasyrov R.M., Loiko S.V., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S., Shevchenko V.P., Dara O.M., Gordeev V.V. Major and trace elements in suspended matter of Western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 269, pp. 429–450.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Y. Geochemical features of elements distributions in the lake waters of the arctic region. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 6, pp. 613–623.
- Ivanova I.S., Savichev O.G., Trifonov N.S., Kolubaeva Yu.V., Volkova N.A. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia. *Water*, 2021, vol. 13, pp. 3107.
- Dinu M.I., Shkinev V.M. Complexation of metal ions with organic substances of humus nature: methods of study and structural features of ligands, and distribution of elements between species. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 2, pp. 200–211.
- Barnie S., Zhang J., Obeng P., Duncan A., Adenutsi C., Xu L., Chen H. Mechanism and multi-step kinetic modelling of Cr(VI) adsorption, reduction and complexation by humic acid, humin and kerogen from different sources. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, pp. 38985–39000.
- Levshina S.I., Matyushkina L.A. The distribution of dissolved forms of metals and metal–humus complexes in Zeya reservoir water. *Water Resources*, 2021, vol. 48, no. 6, pp. 967–976.
- Yamashita Y., Nishioka J., Obata H., Ogawa H. Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, pp. 4505.
- Deng Y., Zhang Q., Zhang Q., Zhong Y., Peng P. Arsenate removal from underground water by polystyrene-confined hydrated ferric oxide (HFO) nanoparticles effect of humic acid. *Environmental science and pollution research*, 2020, vol. 27, pp. 6861–6871.
- Yamamoto Y., Kita F., Isono N., Imai S. Impact of competitive Fe(III) ion on the complexation of humic acid and toxic metal ions. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 2017, vol. 66, pp. 875–883.
- Cherkasova E., Konyshev A., Soldatova E., Sidkina E., Mironenko M. Metal speciation in water of the flooded mine «Arsenic» (Karelia, Russia): equilibrium-kinetic modeling with a focus on the influence of humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 2021, vol. 27, pp. 141–158.
- Linnik I.A., Nabivanets B.I. *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [Forms of migration of metal in fresh surface waters]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. 273 p.
- Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, pp. 387–408.
- Varshal G.M., Koshcheeva I.Ya., Sirotkina I.S., Velyukhanova T.K., Intskirveli L.N., Zamokina N.S. Izuchenie organicheskikh veshchestv poverkhnostnykh vod i ikh vzaimodeystvie s ionami metallov [Studying of organic matter of surface waters and their interaction with ions of metal]. *Geokhimiya*, 1979, no. 4, pp. 598–607.
- Lipatnikova O.A., Grichuk D.V. Thermodynamic modeling of heavy metals forms in bottom sediments of the Ivankovsky reservoir. *Moscow University Geology Bulletin*, 2011, no. 2, pp. 51–59. In Rus.
- Linnik P.N., Zhezherya V.A. Features of the hydrochemical regime of water bodies of the urbanized territory in summer period: II. Coexisting forms of metals. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, vol. 91, pp. 2827–2838.
- Alberts J.J., Takacs M., Pattanayek M. Nature organic matter from a Norwegian lake: possible structural changes resulting from lake acidification. *Humic Substances*. Sawston, Nova Publ., 2000. pp. 261–275.
- Evans C.D., Monteith D.T. Water chemistry discussion. *UK Acid Waters Monitoring Network: 10 Year Report*. London, ENSIS Publ., 2000. pp. 269–303.
- Vinodh R., Padmavathi R., Sangeetha D. Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination*, 2011, vol. 267, pp. 267–276.
- Wu J., Zhang H., Shao L.M., He P.J. Fluorescent characteristics and metal binding properties of individual molecular weight fractions in municipal solid waste leachate. *Environmental Pollution*, 2012, vol. 162, pp. 63–71.
- Pokrovsky O.S., Manasyrov R.M., Loiko S.V., Shirokova L.S. Organic and organo-mineral colloids of discontinuous permafrost zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 188, pp. 1–20.
- Hobbie J.E., Peterson B.J., Bettes N., Deegan L., O'Brien W.J., Kling G.W., Kipphut G.W., Bowden W.B., Hershey A.E. Impact of global change on the biogeochemistry and ecology of an Arctic freshwater system. *Polar Research*, 1999, vol. 18, pp. 207–214.
- Frey K.E., Siegel D.I., Smith L.C. Geochemistry of west Siberian streams and their potential response to permafrost degradation. *Water Research*, 2007, vol. 43, pp. W03406.
- Goncharova O.Y., Matyshak G.V., Bobrik A.A., Moskalenko N.G., Ponomareva O.E. Temperature regimes of northern taiga soils in the isolated permafrost zone of Western Siberia. *Eurasian Soil Science*, 2015, vol. 48, pp. 1329–1340.
- Reshetko M.V., Moiseeva Y.A. Climatic features and statistical assessments of elements of climate changes in permafrost areas in the north of Western Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 4, pp. 108–118. In Rus.
- Shamilishvili G.A., Abakumov E.V., Pechkin A.S. Features of soil cover of the Nadym region, Yamal-Nenets autonomous district. *Scientific Bulletin of the Yamal-Nenets Autonomous District*, 2016, no. 4, pp. 12–16. In Rus.
- Gosudarstvennyy doklad «O sostoyanii i ispolzovanii vodnykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2018 godu» [State report «On the state and use of water resources of the Russian Federation in 2018»]. Moscow, NIA-Priroda Publ., 2019. 290 p.
- Bukaty M.B. *Reklamno-tekhnicheskoe opisaniye programmnoy kompleksa HydroGeo. Nomer gos. registratsiiy algoritmov i programm vo Vserossiyskom nauchno-tekhnicheskoy informatsionnoy tsentre (VNTITS) № 50200500605* [Advertising and technical description of the HydroGeo software. State number registration of algorithms and programs in the All-Russian Scientific and Technical Information Center]. Moscow, VNTITS Publ., 2005. 7 p.
- Garrels R.M., Christ Ch.L. *Solutions, minerals and equilibria*. New York, Harper & Row Publ., 1965. 450 p.
- Ivanova I.S., Kolubaeva Yu.V. Tyazhelye metally v poverkhnostnykh vodakh Yamalo-Nenetskogo avtonomnogo okruga [Heavy metals in surface waters of Yamalo-Nenets autonomous okrug]. *Novye vyzovy fundamentanoy i prikladnoy geologii nefi i gaza – XXI vek* [New challenges of fundamental and applied geology of oil and gas – XXI century]. Novosibirsk, Novosibirsk State University Publ., 2021. pp. 67–70.
- Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. *Organicheskoe veshchestvo pochv Rossiyskoy Federatsii* [Soil organic matter of the Russian Federation]. Moscow, Nauka Publ., 1996. 256 p.
- Perminova I.V. Guminovye veshchestva – vyzov khimikam XXI veka [Humic substances – a challenge to chemists XXI century]. *Khimiya i zhizn*, 2008, no. 1, pp. 50–55.
- Vasilevskaya V.D., Ivanov V.V., Bogatyrev L.G. *Pochvy severa Zapadnoy Sibiri* [Soils of the north of Western Siberia]. Moscow, Moscow University Publ., 1986. 227 p.
- Soldatova E.A., Sidkina E.S., Ivanova I.S., Li J., Dong Y., Sun Zh. Formy migratsii khimicheskikh elementov v vodakh zabolochennykh territoriy rayona ozera Poyankhu (Kitay) [Migration forms of chemical elements in the waters of the Poyang Lake wetland, China]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami* [Water-Rock Interaction: Geological Evolution]. Ulan-Ude, BSC SB RAS Publ., 2020. pp. 309–312.

36. 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.
37. Konyshov A.A., Sidkina E.S., Cherkasova E.V., Mironenko M.V., Zhilkina A.V., Bugaev I.A., Gridasov A.G. Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the «Arsenic» shaft area (Pitkäranta ore district, South Karelia). *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 9, pp. 1068–1074.
38. 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.
39. Borzenko S.V., Fedorov I.A. Basic forms of metals migration in the presence of humic substances in soda lakes of Eastern Transbaikalia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 3, pp. 18–27. In Rus.
40. Levshina S.I. The role of humic acids in migration of metals in river waters in Amur region. *Water resources*, 2015, vol. 42, no. 6, pp. 810–820.
41. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116, pp. 104579.
42. Lepokurova O.E., Trifonov N.S., Domrocheva E.V. Migration forms of basic ions in groundwater of coal-bearing sediments of Kuzbass with a focus on compounds with humic acids (by simulation results). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 76–89. In Rus.

Received: 18 February 2022.

Information about the authors

Olesya E. Lepokurova, Dr. Sc., leading researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Irina S. Ivanova, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Nikolay S. Trifonov, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Yuliya V. Kolubaeva, Cand. Sc., researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

Denis A. Sokolov, Dr. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; leading researcher, Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS.