ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 78, № 12, с. 1064–1095

ОБЗОРЫ

УДК 543.06

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ: МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

© 2023 г. И. В. Волков[a], *, Е. В. Поляков[a]

[a] *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия*

**e-mail: ilyavolkov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.
После доработки 01.06.2023 г.
Принята к публикации 01.06.2023 г.

В обзоре проанализированы исследования последних 20–25 лет в области физикохимии комплексообразования гуминовых кислот с катионами, включая их радионуклиды, в водных растворах. Выявлены проблемы описания реакционной способности гуматных комплексов с учетом объективной сложности химической природы гуминовых кислот как одного из основных классов природного органического вещества. Рассмотрены основные методы моделирования комплексообразования с гуминовыми кислотами, экспериментальные методы разделения комплексов гуматов и несвязанного катиона (ультрафильтрация, диализ и др.), прямые инструментальные методы обнаружения комплексов (электрохимические, спектроскопические). Также уделено внимание практическому аспекту использования гуминовых кислот для очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ – тяжелых металлов и радионуклидов. Проанализированы литературные данные о сорбционной способности гуминовых кислот различного происхождения по отношению к катионам тяжелых металлов, а также количественные данные, характеризующие устойчивость гуматных комплексов.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, комплексообразование, микроэлементы, радионуклиды, методы.

DOI: 10.31857/S0044450223120228, **EDN:** YXOLYV

Гумификация – комплекс биохимических реакций, происходящих с участием микроорганизмов, воды и кислорода, которые приводят к разложению мертвого органического материала – остатков растений и животных. В результате гумификации образуются гуминовые вещества (**ГВ**) – полидисперсные и гетерогенные смеси высокомолекулярных органических молекул. Для описания механизма гумификации существует несколько гипотез, наиболее значимыми из которых считаются поликонденсационная и гипотеза окислительного кислотообразования [1, 2]. В целом с химической точки зрения разложение и гумификацию можно условно отнести к процессам медленного окисления и взаимодействия между собой продуктов распада органического материала (фенольных соединений, хинонов, аминокислот) с образованием темноокрашенных веществ. В связи с этим ГВ составляют подавляющую долю (80–90%) форм органического углерода в почве, грунтовых и подземных водах. Кроме того, ГВ не являются сами по себе стабильными продуктами гумификации и подвергаются дальнейшему разложению, но со скоростями еще более низкими, чем негуминизированные органические остатки. С этим связана как сложность описания состава и строения данных соединений, так и множество противоречий в их взаимодействиях с окружающей средой, неорганическими веществами. В гетерогенных реакциях участвуют входящие в их состав гидрофильные и гидрофобные группы, способные реагировать и с ионами металлов, и с органическими молекулами [3]. Считается, что молекулярная масса ГВ может быть распределена в довольно широком диапазоне – от 10^3 до 10^6 Да (атомных единиц массы) [1, 3, 4].

Гуминовые вещества подразделяют на гуминовые кислоты (**ГК**, нерастворимы в кислой среде), фульвокислоты (растворимы во всем диапазоне pH), гиматомелановые кислоты (спирторастворимая часть) и гумин (нерастворимый остаток). Гуматы (соли ГК) извлекаются в основном из торфа и каменного угля с помощью водных растворов щелочей. При подкислении полученных при этом растворов ГК образуют темноокрашенный объемистый осадок. Известно, что по своей химической структуре ГК являются высокомолекулярными конденсированными ароматическими соединениями переменного состава, в которых установлено наличие фенольных гидроксилов, карбоксильных, карбонильных и ацетогрупп, простых эфирных связей [5].

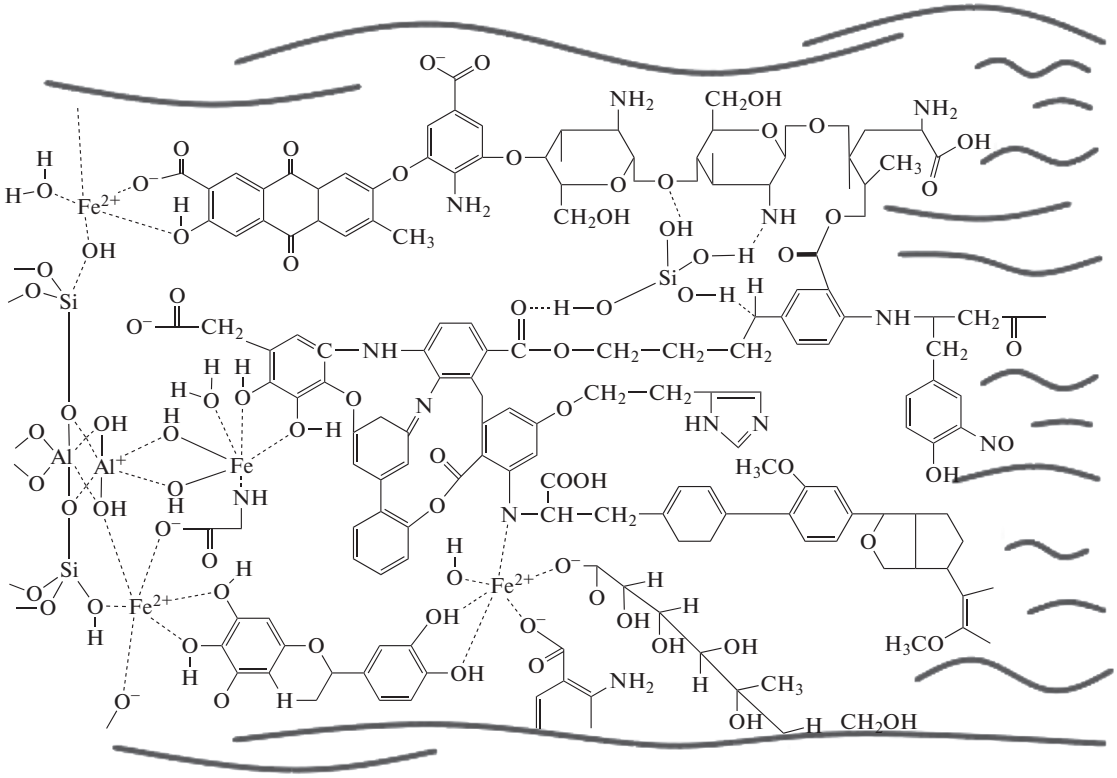

Рис. 1. Фрагмент гипотетической структуры гуминовых кислот по Клейнхемпелю [6].

Предложенные к настоящему моменту варианты интерпретации состава ГК как составной части ГВ имеют гипотетический характер, так как инструментальными методами пока невозможно точно определить расположение атомов и атомных групп в неоднородной смеси природных ГВ. Наиболее сложная и многофункциональная структура ГК изображена Клейнхемпелем [6]. Фрагмент данной структуры приведен на рис. 1. Согласно Клейнхемпелю, макромолекула ГК имеет "плоскую" основу из бензольного каркаса, обильно представленного концевыми функциональными группами. В качестве примера внутрисферного комплекса на рис. 1 можно отметить координации O–Si–O, O–Fe–OH. Главной особенностью данной схемы является показанный способ "прикрепления" макромолекулы ГК к поверхности алюмосиликатных минералов (левая часть рис. 1).

Таким образом, полифункциональный характер, сочетание гидролизуемых и негидролизуемых фрагментов, и, как следствие, наличие необменных и обменных протонных групп различной кислотности дают возможность ГК принимать участие в поверхностных химических взаимодействиях и быть одним из регуляторов массопереноса ионов металлов в водных и почвенных экосистемах [7–11]. Гуминовые кислоты обладают высоким сродством к большинству ионов металлов. Они связывают их в прочные гуматные комплексы, обладающие собственной сорбционной активностью в водных системах и взаимодействующие с минеральными взвесями, коллоидами, биотой [12–18]. Гуминовые кислоты могут влиять на формы состояния и подвижность ионов металлов природного и антропогенного происхождения. Последнее играет роль регулятора в снижении токсичности и радиотоксичности загрязнителей воды и почвы [19–25]. Важная роль в иммобилизации и транспорте ионов микроэлементов благодаря комплексообразованию, ионному обмену, адсорбции позволяет использовать ГК в качестве модельной группы природного органического вещества. Однако механизм этих процессов недостаточно изучен из-за трудностей, связанных, прежде всего, с чувствительностью структуры ГК к изменению pH [26].

Различные аналитические методы часто дают противоречивую информацию о составе и размере частиц гуматов. Продолжается дискуссия об истинной природе структур и молекулярно-массового распределения ГК. Классический подход, согласно которому частицы гуматов в растворе являются полноценными макромолекулами [2, 3], остается главным в науке о ГВ. Большую дискуссию вызывает интерпретация гуматов как сочетания малых макромолекул и супрамолекулярных ассоциаций, согласно которой ГВ представляют собой частицы с изначально низ-

кой молекулярной массой (10^2 Да), способные к агрегации с помощью водородных и ковалентных связей [27, 28]. При этом ГК в растворах электролитов формируют мицеллы, наружные оболочки которых состоят из гидрофильных фрагментов, а внутренние – из гидрофобных. Предложен и более обобщенный подход, в котором макромолекула рассматривается в сочетании с сорбированными на ней малыми органическими молекулами [29].

Считается, что кислотные функциональные группы ГК взаимодействуют с микроэлементами в основном двумя путями: ионным обменом и поверхностным комплексообразованием [30]. Ионный обмен происходит из-за электростатического притяжения между отрицательно заряженными функциональными группами (например, карбоксильными) и положительно заряженными катионами. Поверхностное комплексообразование происходит за счет химической координации катионов между функциональными группами и, в отличие от ионного обмена, является необратимым процессом. Кроме того, последний тип взаимодействия часто называют специфическим, а ионообменное взаимодействие – неспецифическим.

В связи с увеличением количества публикаций по теме комплексообразования природного органического вещества возникла необходимость систематизации модельных подходов и аналитических методов изучения взаимодействия микроэлементов с ГК. Согласно данным электронных библиотек ScienceDirect и Springer Link, за последние годы в 2–3 раза увеличилось число публикаций по химии ГК. Это вызвано накоплением большого количества данных по сорбционным процессам с участием ГК и их комплексообразованию с микроэлементами и радионуклидами (рис. 2). Повышенный интерес исследователей связан также с возможностью использовать новые физические и физико-химические инструментальные методы применительно к радиохимии, геохимии, радиоэкологии и другим пограничным дисциплинам. Несмотря на большое количество информации, доступной по тематике взаимодействия ГК с микроэлементами, в этой области все еще остается много вопросов.

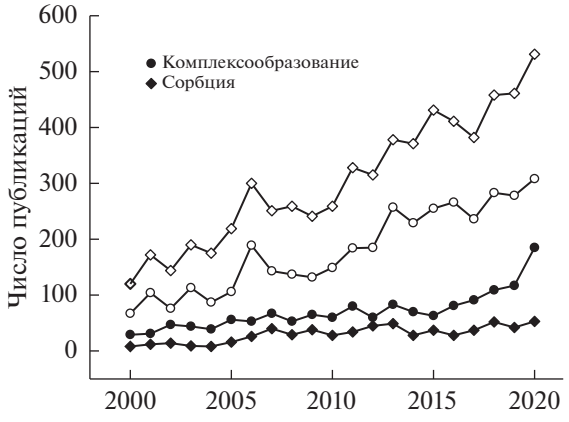

Рис. 2. Рост числа публикаций с 2000 по 2020 год, посвященных комплексообразованию и сорбции с участим гуминовых кислот, по данным электронных библиотек ScienceDirect (белые точки) и Springer Link (черные точки).

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Представляет интерес прогнозирование химического состава ионов в присутствии ГК. Ясно, что их влияние важно учитывать при моделировании массопереноса микроэлементов и радионуклидов в окружающей среде.

За последние 20 лет произошел значительный прогресс в понимании гетерогенной природы связи функциональных групп ГК с ионами металлов (микроэлементы, радионуклиды). Накоплен большой экспериментальный опыт по изучению поглощения катионов металлов ГК спектроскопическими методами, методами ионного обмена, ультрафильтрации, экстракции, хроматографии, диализа. Разработан ряд модельных подходов, описывающих влияние ГК на миграцию и транспорт микроэлементов и радионуклидов. Неопределенности в распределении молекулярной массы и размера макромолекул ГК поразному учитываются в этих подходах – и по аналогии с обычным низкомолекулярными лигандами [31, 32], и с учетом электростатических эффектов, характерных для полиэлектролитов [33–35]. Предложено несколько моделей взаимодействия ГК с ионами микроэлементов, в которых отражается химическая разнородность активных центров, и в некоторых из них учитываются электростатические эффекты, связанные с отрицательным зарядом макромолекул. Благодаря этим подходам улучшилось понимание структуры ГВ, что помогло объяснить часто сложное поведение этих систем.

Модель 1 : 1. Рассмотрим образование комплекса ионов металла М с макромолекулой гуминовой кислоты НА, которая обладает несколькими (n) активными центрами комплексообразования. Модель задается следующим уравнением:

$$a = \frac{nK[\mathrm{M}]}{1 + K[\mathrm{M}]}. \qquad (1)$$

Уравнение (1) выражает равновесие, при котором происходит образование гуматного комплекса состава 1 : 1 и по сути представляет собой модель Ленгмюра, которая чаще используется для описания адсорбции. В данном уравнении величина a – количество связанного катиона (моль/г), n –

содержание активных центров (моль/г), K – константа комплексообразования (л/моль).

Уравнение также можно представить в виде

$$\frac{a}{[\mathrm{M}]} = K(n - a). \quad (2)$$

Выражение (2) называется уравнением Скетчарда [31], а график, построенный в координатах $a/[\mathrm{M}]-a$ графиком Скетчарда, который является одним из самых распространенных методов линеаризации уравнения (1). Такая модель применима, только если величины a и [M] достаточно малы, поскольку она не учитывает неоднородность активных центров ГК. При соблюдении этого условия, величина n приобретает физический смысл максимальной емкости ГК по отношению к ионам M, а величина K – константы устойчивости гуматного комплекса.

Модель 1 : 2. При наличии двух и более типов активных центров, не взаимодействующих между собой, уравнение (1) преобразуется аддитивно. Например, на практике наиболее распространена модель с двумя видами активных центров (A и B):

$$a = a_{\mathrm{A}} + a_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{A}} K_{\mathrm{A}} [\mathrm{M}]}{1 + K_{\mathrm{A}} [\mathrm{M}]} + \frac{n_{\mathrm{B}} K_{\mathrm{B}} [\mathrm{M}]}{1 + K_{\mathrm{B}} [\mathrm{M}]}. \quad (3)$$

Как правило, в качестве двух типов активных центров ГК рассматривают карбоксильные (−COOH) и фенольные (−ArOH) группы.

Модель нейтрализации заряда. Данная модель позволяет учитывать влияние дополнительного конкурирующего катиона [32] и выражается следующим уравнением:

$$[\mathrm{MHA}(z)] = \frac{[\mathrm{HA}(z)]_{\mathrm{t}}\, \alpha\beta \left[\mathrm{M}^{z+}\right]}{1 + \beta \left[\mathrm{M}^{z+}\right]} \quad (4)$$

[MHA(z)] – концентрация металла в виде гуматного комплекса; β – константа комплексообразования; $[\mathrm{HA}(z)]_t = [\mathrm{MHA}(z)] + [\mathrm{HA}(z)]$ – общая концентрация функциональных групп гумата, способных нейтрализовать заряд катионов; α – емкость ГК, равная отношению максимально возможного [MHA(z)] к протонообменной емкости C_{H}. Полученное уравнение эквивалентно уравнению (1), если учесть, что $n = [\mathrm{HA}(z)]_t\alpha$, а $K = \beta$. При этом величина α, как правило, определяется путем подбора экспериментальных данных, а C_{H} – потенциометрическим титрованием.

Данная модель предполагает, что количество функциональных групп, составляющих активный центр ГК, равно заряду катиона z, а концентрация всех функциональных групп, участвующих в комплексообразовании, зависит от степени диссоциации протонов. Таким образом, как и в простейшей модели (1), здесь также предполагается образование комплексов состава 1 : 1, однако с учетом того, что количество связанного катиона определяется через α и C_{H}. При $\alpha = 1$ получим выражение для максимальной емкости: C_{H}/z.

Типпинг [34] указывает, что недостатком модели является предположение об эквивалентности заряда катиона и дентатностью ГК, особенно с учетом того, что допускается максимальное заполнение активных центров, вплоть до $\alpha = 1$. Предполагается, что катионы не могут вытеснять протоны с их позиций, а могут лишь присоединятся только к свободным активным центрам. Однако практика показывает, что добавление катиона-конкурента вытесняет практически все протоны. Наконец, как и в случае с моделью (1), естественным ограничением является предположение об однородности активных центров, а применение модели рекомендуется при низких значениях α.

Модель средней молекулярной массы. В основу модели положена одна из характеристик ГК – средняя молекулярная масса (M_{HA}). Ввиду сложности учета неоднородности размера частиц ГК, данная модель рассматривает строение ГК как единой гипотетической макромолекулы с молекулярной массой, равной средней молекулярной массе смеси составляющих ее реальных молекул. Модель средней молекулярной массы изложена авторами работы [36], где M_{HA} принята равной ~10^4 Да, и приводятся экспериментальные значения констант кислотной диссоциации двух типов карбоксильных групп и фенольных групп. Показано, что сильнокислотные карбоксильные группы полностью диссоциируют при pH ≥ 4, слабокислотные при pH ≥ 7, а диссоциация фенольных гидроксильных групп незначительна и происходит при pH < 8.5.

Предполагается, что комплексообразование происходит только с диссоциированными карбоксильными группами. Величины их зарядов можно рассчитать следующим образом:

$$n = \frac{M_{\mathrm{HA}} Q_{\mathrm{S}}}{1 + K_{\mathrm{S}} \left[\mathrm{H}^{+}\right]}, \quad m = \frac{M_{\mathrm{HA}} Q_{\mathrm{W}}}{1 + K_{\mathrm{W}} \left[\mathrm{H}^{+}\right]}, \quad (5)$$

где n и m – заряды сильных (с более высокой степенью диссоциации) и слабых карбоксильных групп соответственно; Q_{S} и Q_{W} – общие концентрации сильно- и слабокислых карбоксильных групп (моль/кг). K_{S} и K_{W} – константы устойчивости соответствующих комплексов. Максимальные значения стехиометрических коэффициентов при катионе M^{z+} равны n/z и m/z по абсолютной величине. Таким образом, заряд ГК зависит от pH и влияет на значения стехиометрических коэффициентов. Таким модельным подходом наиболее удобно пользоваться при достаточно низких концентрациях катионов металлов (микроэлементов) по сравнению с концентрацией ГК, что можно считать недостатком. Преимуществом же является учет

среднего заряда макромолекулы ГК ($Z = m + n$), который по данным [36] может достигать 50 e^-/моль.

Модель V учитывает электростатическое взаимодействие между активными центрами ГК. Например, влияние такого взаимодействия на диссоциацию протонов можно понять следующим образом. Когда изначально незаряженная многопротонная кислота диссоциирует с выделением протонов, ее суммарный заряд становится все более отрицательным. Таким образом, первые выделяющиеся протоны испытывают меньшую суммарную кулоновскую силу притяжения, чем последующие, что означает, что эффективная константа диссоциации уменьшается и кислота становится слабее. Количественно такой эффект можно описать с помощью уравнения Танфорда [37]:

$$K = K_{in}e^{2wzZ}, \quad (6)$$

где Z – средний заряд макромолекулы ГК, z – заряд катиона (для протона: +1), K – константа диссоциации (при определенном значении Z), K_{in} – собственная константа диссоциации (при $Z = 0$), а w – параметр, выражение для которого можно вывести из теории Дебая–Хюккеля (зависит от природы макроиона, ионной силы и температуры). Таким образом, по мере того как Z становится все более отрицательным, экспоненциальный член уменьшается, как и величина K. При известных значениях w можно оценить влияние электростатических эффектов. Такие же принципы применимы не только к кислотной диссоциации, но и к взаимодействиям с участием катионов металлов.

Авторы данной модели [34] определяли величину w из упрощенного эмпирического выражения $w = P\lg I$, где I – ионная сила раствора, P – электростатический параметр, который учитывает притягивающие или отталкивающие взаимодействия между ионами и заряженной макромолекулой.

Распределение заряда приближенно описывается с помощью модели Доннана, когда вблизи центрального аниона макромолекулы ГК преобладают противоионы (катионы). Размер зоны, в которой происходит накопление противоионов, определяется молекулярным радиусом (R), полученным из плотности частиц, предполагаемой молекулярной массы, толщины диффузного слоя. Для ГК принято значение R = 1.72 нм молекулярная масса 15000 Да и плотность 1.2 г/см^3. Каждому противоиону соответствует коэффициент селективности (K_{sel}).

Предполагается, что ГК состоят из жестких сфер одинакового размера. Ионообменные группы расположены случайным образом на их поверхности. Диссоциация осуществляется за счет восьми кислотных групп различной силы. Наиболее сильные кислотные группы 1–4 (группы типа А) представляют собой в основном карбоксильные группы, в то время как группы (типа В) относятся к более слабым кислотам, например фенольным соединениям. Каждой группе типа А присваивается содержание $n_A/4$ моль/г ГК, а каждой группе типа В – содержание $n_A/8$ моль/г. Таким образом, в пределах своего типа каждая группа присутствует в равных количествах, а групп типа В всегда вдвое меньше, чем групп типа А. Установленная таким образом регулярность групп упрощает описание мультидентатных активных центров при комплексообразовании с катиононами металлов.

Катионы и продукты их гидролиза конкурируют друг с другом и с протонами за функциональные группы типа А и В. Монодентатное комплексообразование с группами типа А формулируется как обмен протона и катиона:

$$\begin{gathered}(\mathrm{HumAH})^Z + \mathrm{M}^{z+} = (\mathrm{HumAM})^{Z+z-1} + \mathrm{H}^+, \\ (\mathrm{HumAH})^Z + \mathrm{MOH}^{z-1} = \\ = (\mathrm{HumAMOH})^{Z+z-2} + \mathrm{H}^+.\end{gathered} \quad (7)$$

Аналогичные реакции происходят для групп типа В. Константа равновесия для активных центров типа А определяется как

$$K_{\mathrm{MHA}} = \frac{[\mathrm{HumAM}]\left[\mathrm{H}^+\right]}{[\mathrm{HumAH}][\mathrm{M}]} = \frac{[\mathrm{HumAMOH}]\left[\mathrm{H}^+\right]}{[\mathrm{HumAH}][\mathrm{MOH}]}, \quad (8)$$

и существует аналогичная константа для центров типа В. Таким же образом записываются и константы комплексообразования с депротонированными группами.

Бидентатные центры образуются путем объединения ионообменных групп в пары и могут быть, например, центрами типа А–А или А–В

$$\left(\mathrm{Hum}\langle\begin{matrix}\mathrm{AH}\\ \mathrm{BH}\end{matrix}\right)^Z + \mathrm{M}^{z+} = \left(\mathrm{Hum}\langle\begin{matrix}\mathrm{A}\\ \mathrm{B}\end{matrix}\mathrm{M}\right)^{Z+z-2} + 2\mathrm{H}^+. \quad (9)$$

Константами равновесия являются произведения констант для отдельных групп:

$$K_{\mathrm{MH_2A_2}} = K_{\mathrm{MHA}}^2, \quad K_{\mathrm{MH_2AB}} = K_{\mathrm{MHA}}K_{\mathrm{MHB}}. \quad (10)$$

Спаривание обменных центров выполняется таким образом, что все бидентатные центры представлены в равном количестве, но используются только 12 из 36 возможных комбинаций. Только обменные группы, которые находятся достаточно близко друг к другу, способны образовывать бидентатные центры. Близость оценивается статистически, предполагая, что группы расположены случайным образом на поверхности сферы. Например, пары могут образовать бидентатные центры, если находятся на расстоянии менее 0.45 нм. Такие центры участвуют только в бидентатных реакциях с катионами и не могут образовывать монодентатные комплексы. Долю обменных центров, способных образовывать пары, в данной модели принято обозначать f_{pr}.

Максимальное число параметров в данной модели составляет шесть для диссоциации протонов и три для каждого катиона металла. Три параметра (радиус, молекулярная масса и коэффициент близости) должны быть заданы заранее. На практике установлено, что разумные результаты могут быть получены путем установления взаимосвязи между pK_{MHA} и pK_{MHB}, а для достаточно разбавленных систем значения K_{sel} можно принять за единицу. Модель V не рассчитана на малое число сильных сорбционных центров, поэтому ее недостатком является неработоспособность при низких концентрациях катиона металла. Это учтено в Модели VI.

Модель VI является развитием модели V и отличается механизмом реакции комплексообразования [34]. Вместо констант реакций обмена "катион металла–протон" используются только константы равновесия реакций присоединения катионов депротонированными центрами, т.е. монодентатное комплексообразование происходит в соответствии с общей реакцией

$$\mathrm{Hum}^{Z} + \mathrm{M}^{z} = (\mathrm{HumM})^{z+Z}, \qquad (11)$$

а константы равновесия задаются следующими выражениями

$$\begin{aligned} &\text{для } i = 1\text{–}4 \lg K(i) = \lg K_{MA} + \frac{2i-5}{6}\Delta LK_{A1}, \\ &\text{для } i = 5\text{–}8 \lg K(i) = \lg K_{MB} + \frac{2i-13}{6}\Delta LK_{B1}, \end{aligned} \qquad (12)$$

где ΔLK_{A1} и ΔLK_{B1} – соответствующие "константы распространенности", которые можно оценить аппроксимацией данных. Таким образом, величины $\lg K(i)$ равномерно распределены вокруг среднего значения константы равновесия ($\lg K_{MA,\,MB}$).

Для бидентатного центра, содержащего отдельные группы j и k, константа ассоциации $K(j,k)$ задается как

$$\lg K(j,k) = \lg K(j) + \lg K(k) + x\Delta LK_2, \qquad (13)$$

где ΔLK_2 – параметр, которым задается дополнительная гетерогенность активных центров. Значение коэффициента x равно 0 для 90.1% центров, 1 для 9% и 2 для 0.9%. Таким образом, задается определенная неоднородность с небольшим количеством сильных центров, большим количеством центров средней силы и большинством слабых. В модели VI катионы металлов и их продукты гидролиза могут присоединяться как к бидентатным, так и к тридентатным центрам:

$$\begin{aligned} \lg K(l,m,n) = \lg K(l) + \lg K(m) + \\ + \lg K(n) + y\Delta LK_2. \end{aligned} \qquad (14)$$

Здесь y равно 0, 1.5 или 3 для соответствующего содержания центров: 90.1, 9 и 0.9%. Каждый ион металла имеет свой параметр ΔLK_2, отвечающий за склонность к взаимодействию с азот- или серосодержащими лигандами.

Количество бидентатных и тридентатных центров на поверхности молекулы ГК рассчитывается вероятностным методом (аналогично модели V). Доли отдельных групп, которые вносят вклад в такие центры, определяются из предположения, что они расположены случайным образом на сферической поверхности макромолекулы. Доля групп, образующих бидентатные центры, обозначается f_{prB}, а тридентатные – f_{prT}, принимающие статистически усредненные модельные значения 0.50 и 0.065 для ГК [34]. Показано также, что содержание наиболее распространенных (монодентатных центров типа А) составляет 4×10^{-4} моль/г, а самых редких (тридентатных центров, состоящих из трех групп типа В) – 9×10^{-9} моль/г. Последнее соответствует приблизительно одному центру на 7500 молекул для ГК с молекулярной массой 15000 Да.

В модели VI вклад каждого катиона металла (плюс его первый продукт гидролиза) можно оптимизировать с помощью шести (K_{MA}, K_{MB}, ΔLK_{A1}, ΔLK_{B1}, ΔLK_2, K_{sel}) параметров. На практике это количество можно существенно уменьшить. Например, в работе [38] предлагается единое универсальное значение для ΔLK_{A1} и ΔLK_{B1} а также ΔLK_2 в виде приближения $\Delta LK_2 = 0.58 \lg K_{NH_3}$, где K_{NH_3} – константа образования аммиачного комплекса. По аналогии с моделью V K_{sel} можно принять за единицу и использовать корреляцию между K_{MA} и K_{MB}.

В итоге для моделирования экспериментальных данных достаточно лишь корректировки K_{MA} [39]. Высокие значения K_{MA} означают, что катион металла прочно связан распространенными слабыми центрами. Высокие значения ΔLK_2 означают, что металлу отдают предпочтение малораспространенные сильные центры, связанные согласно модели с атомами N или S. Если ΔLK_2 мал, сильные центры не являются предпочтительными, и комплексообразование происходит преимущественно за счет связывания О-содержащими центрами.

Модель VII. Применение модели VI к описанию комплексообразования ГК с лантаноидами, Co^{2+}, UO_2^{2+} выявило новые данные [40, 41], что потребовало изменить предполагаемый состав активных центров. Стало очевидно, что модель неправильно оценивает зависимость комплексообразования от pH при pH > 7, что можно объяснить предполагаемыми мультидентатными центрами с более чем одним типом слабокислотного лиганда (например, фенольного гидроксила). Отличие модели VII заключается в измененном рас-

положении мультидентатных центров и исключении некоторых параметров (ΔLK_{A1}, ΔLK_{B1}).

Типпинг [34] отметил, что соотношение между $\lg K_{MA}$ и $\lg K_{MB}$, т.е. средними константами комплексообразования с более слабыми и более сильными кислотными центрами, было примерно таким, как ожидалось из данных для простых лигандов, т.е. сродство данного металла к слабокислотным группам может быть сильнее, чем к карбоксильным. Возникла идея о взаимосвязи данного катиона металла с различными О-содержащими лигандами:

$$\lg K_{MB} = \lg K_{MA} \frac{pK_B}{pK_A}. \quad (15)$$

Другими словами, относительная сила связывания для данного катиона металла такая же, как и для протона. Авторы работы [39] применили эту идею также к "константам распространенности" ΔLK_{A1} и ΔLK_{B1} и обнаружили, что их можно полностью исключить. Предпочтительнее фиксировать одно и то же значение $\lg K_{MA}$ для каждого из четырех центров типа А и $\lg K_{MB}$ с тем же значением для каждого из четырех центров типа В.

Преимуществом Моделей V–VII является правильная с химической точки зрения формулировка реакций комплексообразования, основанная на законе действующих масс. Рассмотрим другой подход, также учитывающий неоднородность и электростатические эффекты ГК, но основанный на принципе распределения.

Модель неидеальной конкурентной адсорбции. Эмпирическое уравнение неидеальной конкурентной адсорбции (**НИКА**, [42]) выглядит следующим образом:

$$\theta_i = \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{\sum (K_i c_i)^{n_i}} \frac{\left[\sum (K_i c_i)^{n_i}\right]^p}{1 + \left[\sum (K_i c_i)^{n_i}\right]^p}. \quad (16)$$

Данная модель была призвана сконструировать универсальное математическое выражение, сочетающее преимущества теории Лэнгмюра для энергетически неоднородных сорбционных центров и эмпирического уравнения адсорбции Фрейндлиха, предполагающего существование экспоненциального распределения сорбционных центров по энергиям (θ – степень заполнения активных центров). В выражении (16) использованы два параметра неоднородности: n_i – показатель, относящийся к отдельному иону (H^+ или катиону металла), p – ко всем ионам. Для вычисления количества связанных ионов каждого типа (Q_i, моль/г), θ_i умножается на содержание активных центров Q_{max}: $Qi = \theta_i Q_{max}$. Предполагается, что i-е частицы реагируют с одним центром. Позднее было представлено уточнение [43]

$$Q_i = \theta_i \frac{n_i}{n_H} Q_{max,H}, \quad (17)$$

где n_H – значение n для протонов, $Q_{max,H}$ – максимальная протонообменная емкость. Применение модели к ГК требует параметризации двух классов активных центров для протонов и ионов металлов. Таким образом, должны быть оптимизированы значения $Q_{max1,H}$ и $Q_{max2,H}$. Каждому классу соответствует значение p, а для каждого иона есть значения K_1, K_2, n_1 и n_2. В работе [43] для описания электростатических взаимодействий использовалась модель Доннана. В случае протонов оптимизируются произведения n_1p_1 и n_2p_2. Для ионов металлов, которые всегда конкурируют с протонами, должны быть найдены универсальные значения p_1 и p_2, а затем и специфичные для ионов значения n_1 и n_2. Данная модель успешно обеспечивает соответствие некоторых экспериментальных данных по комплексообразованию.

Модель поверхностного комплексообразования и метод Шуберта. Данный подход основан на электростатической модели двойного диффузного слоя [44] и описывает сорбционные процессы с помощью равновесия поверхностных реакций:

$$\begin{gathered}\{\equiv XOH\} = \left\{\equiv XO^-\right\} + H^+, \\ \{\equiv XOH\} + M^{z+} + (n-1)H_2O = \\ = \left\{\equiv XOM(OH)_{n-1}^{(z-n)+}\right\}, \\ \{\equiv HA\} + M^{z+} = \{\equiv MHA\}.\end{gathered} \quad (18)$$

Тройная черта здесь обозначает принадлежность к поверхности оксигидратного минерала X или гуминовой кислоты HA. В условиях явно конкурентной системы (например, при pH > 7) и при достаточно малой концентрации металла выражение для β_{HA} в данной модели имеет вид:

$$\beta_{HA} = \left((1-P)\frac{C}{\alpha_{XOH}} \sum_n \frac{1}{\left[H^+\right]^{n+1}} - P\alpha_M \right) / P[\equiv HA], \quad (19)$$

где P – отношение концентрации сорбированного катиона металла к общей концентрации в растворе, α_M – коэффициент, учитывающий формы неорганических комплексов, C – протонообменная емкость сорбента, $\alpha_{XOH} = 1/(1 + K[H^+]^{-1})$ – константа кислотности ≡XOH групп. Таким образом, величину β_{HA} можно оценить, исходя из pH, при котором не происходит сорбция ГК поверхностью минерала.

Более простым подходом к моделированию реакций поверхностного комплексообразования считается уравнение Шуберта [45]:

$$\lg\left[\alpha_M\left(\frac{K_d^0}{K_d}-1\right)\right] = n\lg[\equiv HA] + \lg\beta_{HA}, \qquad (20)$$

где K_d^0 и K_d – коэффициенты распределения катиона металла между сорбентом и водным раствором в отсутствие и в присутствии ГК. Их определяют экспериментально, а [≡HA] как произведение концентрации (в г/л) на протонообменную емкость ГК. Пользуясь уравнением (20), β_{HA} определяют из графика, построенного в координатах $\lg[\alpha_M(K_d^0/K_d - 1)] - \log[\equiv HA]$.

Таким образом, рассмотрен ряд моделей для описания взаимодействия микроэлементов с ГК. Две из них считаются наиболее успешными и нашли широкое применение. Это – модель VI (VII), которая имитирует химическую неоднородность с конечным числом дискретных активных центров, и модель неидеальной конкурентной адсорбции, основанная на подходе непрерывного распределения. С их помощью обнаружено, что связывание ионов металлов в значительной степени не зависит от происхождения гумата. Определены общие параметры, характерные для любых образцов ГК. Преимущество этих моделей также в том, что они были включены в коды геохимического программного обеспечения для определения форм состояния микроэлементов [46–49]. Помимо определения форм состояния эти модели улучшили понимание параметров комплексообразования, таких как дентатность или координационное число для гуматных комплексов.

Однако не потеряли актуальности и гораздо более упрощенные подходы. Например, многие авторы используют модель нейтрализации заряда, в которой ГК рассматривается как смесь простых лигандов, имеющих одну и ту же константу. В отличие от более сложных подходов, электростатические эффекты здесь не учитываются, поскольку модель предполагает, что большая часть гуминовых веществ состоит из относительно небольших молекул с молекулярными массами в районе 500 Да и имеющих в среднем 3–4 единицы заряда на молекулу. Значительные электростатические эффекты у таких частиц не предполагаются. Уравнение (2) также считается полезным и наглядным методом графического моделирования зависимости между количеством связанного микроэлемента a (моль/г) и его отношением к концентрации a/[M]. Отклонения от линейности графика Скетчарда принято относить к наличию активных центров, обладающих различным сродством к исследуемому катиону.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГУМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Рассмотрим для начала методы физического отделения гуматных комплексов от несвязанного микроэлемента. После достижения физического разделения обычно требуется инструментальное определение химического элемента. В связи с этим подходы, применяемые в экспериментах по комплексообразованию, сочетают в себе различные методы химического разделения, например экстракцию, ионный обмен, ультрафильтрацию или осаждение, с чувствительными методами детектирования элементов – спектроскопией поглощения в инфракрасной области, флуоресцентной спектроскопией, масс-спектрометрией. Диапазон исследуемых концентраций зависит от чувствительности аналитического метода. Современное оборудование позволяет определить концентрации микроэлементов на уровне 1 нМ. Очень низкие концентрации микроэлементов можно обнаружить с помощью радиоизотопных индикаторов с известной удельной активностью.

Равновесный диализ. Метод равновесного диализа заключается в измерении распределения форм микроэлементов между внутренним и внешним растворами, разделенными полупроницаемой мембраной. Данная техника основана на применении изделий из мембранного материала – диализных пакетов или трубок, которые помещают во внешний раствор. Размеры пор мембраны таковы, что препятствуют прохождению макромолекул ГК, а несвязанные катионы микроэлементов либо другие низкомолекулярные компоненты способны свободно проходить через мембрану. При исследовании комплексообразования микроэлементов с ГВ чаще всего используют вариант равновесного диализа, при котором в систему дополнительно вводят низкомолекулярный органический или неорганический лиганд с известными характеристиками. Такой метод принято называть ионообменным равновесным диализом.

На начальном этапе в диализный пакет вводят катионы металла, конкурирующий лиганд (L), инертный электролит или буфер. В качестве L используют органические хелаты, карбонат-ионы [40], ЭДТА [50]. Во внешний раствор помещают ГК и все те же компоненты (в тех же концентрациях, что и во внутреннем растворе), кроме катиона. Систему приводят к равновесному состоянию, например, с помощью лабораторного шейкера. Таким образом, растворимые формы металла представлены свободными катионами, комплексами с ГК и контрольным лигандом L во внутреннем и внешнем растворах. В равновесии L-комплексы равномерно распределяются по обе стороны от диализной мембраны, в то время как гуматные комплексы остаются снаружи, поскольку они слишком велики, чтобы диффундировать через мембрану.

Концентрации ГК во внутреннем и внешнем растворах можно определить спектрофотометрически. Концентрации гуматных комплексов определяют по разности концентраций во внутреннем (L-комплексы с катионами металла) и внешнем (общий металл) растворах:

$$Q = \frac{[\mathrm{MHA}]}{[\mathrm{ML}]} = \frac{\left[\mathrm{M}^{z+}\right]_{\mathrm{t(внеш.)}} - \left[\mathrm{M}^{z+}\right]_{\mathrm{t(внутр.)}}}{\left[\mathrm{M}^{z+}\right]_{\mathrm{t(внутр.)}}}. \quad (21)$$

Условные константы комплексообразования определяют по формуле [40]:

$$K_{\mathrm{MHA}} = \frac{Q\alpha_{\mathrm{M}}}{[\mathrm{HA}]_{\mathrm{t(внеш.)}} - [\mathrm{HA}]_{\mathrm{t(внутр.)}}(Q+1)}, \quad (22)$$

где α_{M} – доля, отвечающая за комплексообразования с L и OH^-.

На рис. 3а приведена схема данного метода в состоянии равновесия. L-комплексы (мелкие точки) способны проникать через мембрану и диффундировать в обе стороны, однако гуматные комплексы (крупные точки) слишком велики и остаются во внешнем растворе. При диализном равновесии концентрации L-комплексов во внутреннем и внешнем растворах выравниваются.

Недостатками метода на практике является способность ГК диффундировать через мембрану и возможное образование тройных комплексов. Также макромолекула ГК может закрыть собой часть мембраны, из-за чего возникнет нескомпенсированный заряд (эффект Доннана). Вероятность данного эффекта возрастает с увеличением концентрации ГК и со снижением ионной силы раствора.

Ультрафильтрация. В данном методе используются фильтрующие элементы, изготовленные из мембранного материала, которые могут удерживать ГК и гуматные комплексы, позволяя при этом проходить низкомолекулярным веществам. Как правило, диаметр пор мембраны, подходящий для этих целей, соответствует 0.01–0.1 мкм. Раствор или суспензия, содержащие известные концентрации ГК и микроэлемента в состоянии равновесия, фильтруются либо за счет приложенного давления, либо способом вакуумной фильтрации, когда разрежение создается в принимающей фильтрат емкости путем откачки воздуха (рис. 3б). Количество связанного в гуматный комплекс микроэлемента определяется разницей между его исходной концентрацией и концентрацией в фильтрате [51].

Ультрафильтрация не снижает чувствительность аналитического метода определения микроэлемента в фильтрате (атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия). Уникальным преимуществом метода является возможность фракционирования гуматных комплексов по молекулярной массе [52]. Эксперименты по ультрафильтрации часто приводят к возрастанию случайных погрешностей, поскольку определяют только концентрацию свободных катионов металла (концентрация комплексных ионов вычисляется по разности от общей концентрации), и на нее оказывают влияние эффекты адсорбции на фильтре и попадание в фильтрат гуматных комплексов малого размера. В целом недостатки мембранной фильтрации те же, что и у предыдущего метода: прохождение гуматов через поры, засорение мембраны, эффекты электрического заряда на мембране.

Жидкостная экстракция. Метод основан на распределении ГВ между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Исходную смесь приводят в контакт с органическим экстрагентом и перемешивают в закрытом сосуде (делительная воронка, пробирка или любая другая удобная емкость). После отстаивания происходит разделение на органическую фазу, куда переходят гуматные комплексы, и водную фазу (внизу), которая отделяется путем слива через кран либо отбирается с помощью остроконечного дозатора (рис. 3в). Водная фаза содержит оставшиеся в растворе свободные катионы металла.

В качестве экстрагентов применяют как многокомпонентные системы (например, раствор смеси трибутилфосфата и теноилтрифторацетона в додекане [53]), так и однокомпонентные (например, изобутанол [54]). Для определения констант устойчивости гуматных комплексов проводят эксперименты по экстракции в присутствии и в отсутствие ГК. Коэффициент распределения микроэлемента в отсутствие (D_0) и в присутствии (D) ГК определяют по отношению концентраций микроэлемента в органической и водной фазах ($c_{\mathrm{орг}}/c_{\mathrm{водн}}$). Считается, что при концентрациях ГК до 10 мг/л различие между D и D_0 несущественно, и константы устойчивости гуматных комплексов удобно определять из следующего выражения [53]:

$$\lg D = \lg D_0 - \lg\left(1 + \beta[\mathrm{HA}]^n\right). \quad (23)$$

Капиллярный электрофорез. Разделение гуматных комплексов микроэлементов и их неорганических форм методом капиллярного электрофореза основано на различии в кинетике их миграции внутри тонкого кварцевого капилляра, заполненного раствором электролита. Схематически устройство метода изображено на рис. 3г. На подвижность частиц в капилляре оказывают влияние два потока – электрофоретический и электроосмотический. Электроосмотический поток образуется при движении диффузной части двойного электрического слоя вблизи стенок капилляра и имеет направление от анода к катоду. Таким образом, нейтральные гуматы и свободные катионы металлов наиболее активно движутся в

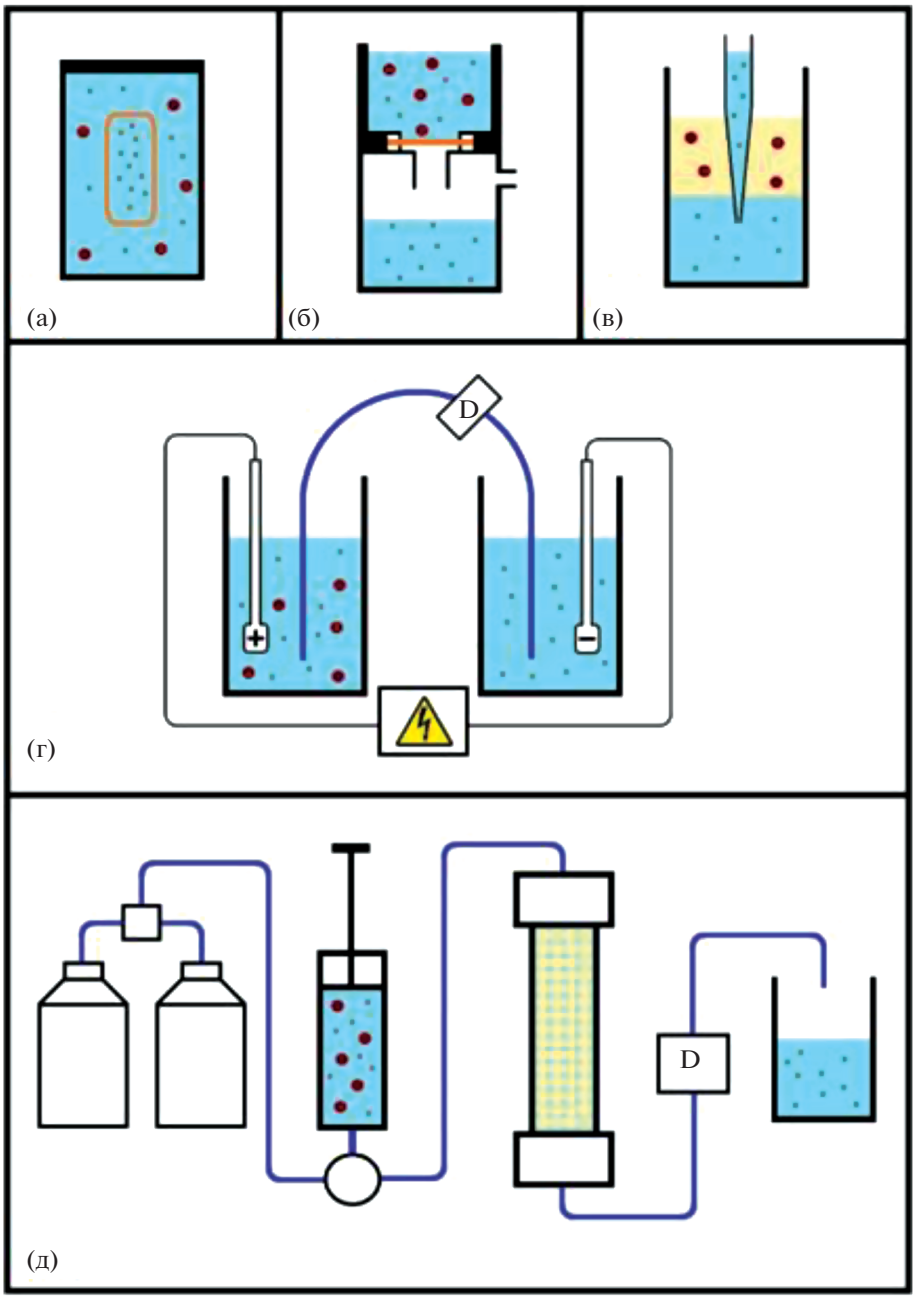

Рис. 3. Примеры методов разделения гуматных комплексов и свободных катионов микроэлементов (схематически): (а) – равновесный диализ (РД), (б) – ультрафильтрация (УФ), (в) – жидкостная экстракция (ЖЭ), (г) – капиллярный электрофорез (КЭ), (д) – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Частицы гуматных комплексов микроэлементов изображены крупными точками, свободные катионы – мелкими точками. D – обозначение детектора.

сторону катода, в то время как отрицательно заряженные макромолекулы ГК (анионы) перемещаются к катодному концу гораздо медленнее за счет их собственной электрофоретической подвижности в противоположную сторону. В современных исследованиях данный метод используется в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием частиц, проходящих через капилляр. Капиллярный электрофорез и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (КЭ-МС-ИСП) широко используется для определения форм состояния микроэлементов при изучении комплексообразования с ГК. Основные преимущества метода включают скорость анализа, малые объемы образцов и возможность контролировать несколько элементов и изотопов в режиме реально-

го времени при низких пределах обнаружения (≤ppb). Разделение методом капиллярного электрофореза обеспечивает однозначное обнаружение каждой формы элемента как в составе гуматного комплекса, так и вне его, тогда как мембранные методы разделения позволяют определять только общие концентрации элемента.

В работе [55] для масс-спектрометрического детектирования в ГК вводили стабильные изотопы ^{127}I. В результате сигнал ^{127}I показывал зону миграции отрицательно заряженных гуматных копмлексов. В качестве индикатора незаряженных частиц использовали 1-бромпропан. По сигналу ^{81}Br определяли электроосмотический поток во время разделения. В работе [50] поток внутри капилляра контролировали детектированием ионов Na^+ в образцах и буферном растворе. Таким образом, сигналы от различных изотопов в спектре могут быть отнесены к соответствующим формам микроэлемента.

Значения условных констант устойчивости β находят следующим образом:

$$\beta = \frac{[\mathrm{MHA}]}{\left[\mathrm{M}^{z+}\right]_\mathrm{f}\left([\mathrm{HA}]_\mathrm{t} - [\mathrm{MHA}]\right)}, \quad [\mathrm{HA}]_\mathrm{t} = \frac{c_{\mathrm{HA}} c_\mathrm{H}}{z}. \quad (24)$$

Концентрацию гуматного комплекса [MHA] определяеют масс-спектрометрически (по сигналу от массы элемента M). c_{HA} – концентрация ГК (г/л), c_H – протонообменная емкость ГК (моль/г), $[M^{z+}]$ – концентрация свободного катиона M, z – заряд катиона.

Высокоэффективная жидкостная хроматография – современный метод колоночной хроматографии, один из наиболее часто используемых методов для анализа ГВ. С помощью ВЭЖХ гуминовые вещества можно разделить на фракции с разными структурными особенностями. Метод также может быть полезен при сравнении гуминовых фракций, полученных из разных источников. Схема метода представлена на рис. 3д. На рисунке изображены две емкости с подвижными фазами (элюенты), которые насос подает на инжектор пробы, откуда далее смесь поступает в хроматографическую колонку.

Разработаны хроматографические методы, в которых гуматные комплексы микроэлементов проходят через подходящую колонку, а свободные катионы улавливаются неподвижной фазой. Затем количество связанного элемента можно определить анализом элюата. Например, метод эксклюзионной хроматографии (ЭХ) в сочетании с масс-спектрометрией позволяет эффективно определять свободные и связанные ГК катионы микроэлементов [56, 57]. В данном методе свободные катионы и гуматные комплексы проходят через эксклюзионную колонку за различное время благодаря разнице в размерах молекул.

Разделение по молекулярной массе, как и ионообменное, основано на том, что гуматные комплексы в значительной степени не диссоциируют во время элюирования. Через хроматографическую колонку, обычно обеспечивающую разделение по размеру молекул, пропускают раствор интересующего металла с известной концентрацией, после чего вводят гуминовое соединение. Наполнителем колонки, как правило, служит макропористый SiO_2. Определяют концентрацию металла во фракциях элюата. В результирующем профиле появляется пик связанного катиона и впадина, возникающая благодаря свободному катиону, не связанному с ГК.

Пики гуматов при этом фиксируют с помощью УФ-детектора при длине волны 254–270 нм (ЭХ-УФ-ИСП-МС). Стандарты молекулярных масс для ГВ определяются по полистиролсульфонатам (до 80000 Да). Для достоверной регистрации гуматных комплексов также используют [56, 58] метод ионообменной ВЭЖХ в сочетании с атомно-флуоресцентной спектрометрией с образованием гидридов (ВЭЖХ-АФС). Однако в работе [56] указывается, что, в отличие от ЭХ, данным методом не удалось выявить гуматные комплексы As(III) из-за того, что они задерживаются анионообменной колонкой.

Концентрацию связанного катиона металла определяют по площади пика гуматного комплекса и отношению концентрации данного катиона (стандарта) к площади пика. Из баланса масс между общей концентрацией катиона металла и связанной в гуматный комплекс определяют лабильную концентрацию [M']. Емкость ГК и константу комплексообразования можно рассчитать из уравнения (2) либо графика, построенного в координатах ([M']/[MHA])–[M']. Эксклюзионная хроматография обеспечивает непрерывное молекулярно-массовое распределение из-за гетерогенного состава органического вещества, представленного гуматами.

Электрохимические методы. Из электрохимических методов наиболее распространены методы вольтамперометрии, в которых ионы металлов сначала подвергаются электроосаждению и затем восстанавливаются на ртутном электроде. Таким образом, данные методы лучше всего подходят для определения катионов металлов, образующих амальгаму со ртутью, например медь, цинк, кадмий, свинец. В современных методах вольтамперометрии используется потенциостат с тремя электродами: рабочим, вспомогательным и электродом сравнения. Суть данных методов заключается в изменении потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения. На рабочем электроде происходит окисление аналита, в результате чего поток электронов движется в сторону вспомогательного электрода. Измеряется ток, протекаю-

щий между рабочим и вспомогательным электродами.

Дифференциальная импульсная вольтамперометрия – достаточно чувствительный метод исследования взаимодействия между ионами тяжелых металлов и ГК и оценки констант устойчивости гуматных комплексов [59, 60]. Данный метод отличается тем, что на медленно изменяющееся по линейному закону постоянное напряжение накладывают кратковременные (1–3 с) равные импульсы (20–100 мВ). Ток измеряют дважды – до подачи импульса и в конце действия импульса.

В работе [59] использовали висящую ртутную каплю в качестве рабочего электрода, хлоридсеребряный электрод сравнения, вспомогательный электрод из стеклоуглерода и буферный раствор состава Na_2HPO_4/NaH_2PO_4. На первом этапе ионы металлов предварительно концентрировали в каплю ртути путем восстановления при –1.2 и –1.0 В. Затем после периода покоя в течение 20 с подавали положительный потенциал и регистрировали токи окисления металлов. Титрование проводили прямым добавлением растворов, содержащих катионы металлов, в ячейку с фоновым электролитом, буферным раствором и ГК. Для определения констант устойчивости гуматных комплексов использовали модель 1 : 1, расчет проводили, исходя из угловых коэффициентов (k_1 и k_2) зависимости тока пика от общей концентрации добавленного катиона: $\beta = (k_2–k_1)/k_1n$, где комплексообразующая емкость ГК n определяется из графика как абсцисса точки излома кривой. Здесь k_1 – коэффициент, полученный в присутствии ГК. Прямые с k_1 имеют меньший наклон, чем полученные в отсутствие комплексообразования (т.е. без ГК) k_2 [59].

Разрабатываются также динамические (проточные) методы исследования комплексообразования с гуматами на основе вольтамперометрии. В работе [61] предложена процедура последовательной инжекции для определения коэффициентов диффузии и параметров комплексообразованиия ртути(II) с ГК. В конструкцию проточной ячейки входит золотой электрод, выполненный по технологии трафаретной печати, серебряный электрод сравнения и графитовый вспомогательный электрод. Подобные системы инжекции дают возможность варьировать объем пробы и скорость потока, что позволяет без инструментального вмешательства оптимально подстраивать систему для достижения необходимых аналитических параметров.

Недостатки методов вольтамперометрии связаны с трудностями восстановлениия металла из комплексов, а также их диссоциацией. Одно из главных преимуществ метода – использование недорогого и портативного оборудования, которое можно применять в полевых условиях.

Спектроскопические методы основаны на изменении спектроскопического сигнала химическим элементом или гуминовым веществом, что может быть связано с комплексообразованием. Флуоресценция и УФ- и видимая спектроскопия – классические методы, исследования спектральных свойств ГК, включая различного рода эффекты [62], а также взаимодействие с ионами металлов. Установлено, что такие параметры спектроскопических методов, как длина волны возбуждения, индекс флуоресценции, индекс гумификации и положение пиков флуоресценции значительно различаются в зависимости от молекулярной массы [63].

Одим из самых доступных спектроскопических методов – спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра [64, 65]. Метод основан на экспериментальной регистрации полосы поглощения гуматного комплекса исследуемого элемента. В присутствии ГК наблюдается смещение характерного пика поглощения. При этом наличие устойчивой изобестической точки указывает на образование только одной новой формы микроэлемента. Условные константы комплексообразования можно рассчитать, исходя из предположения, что новый пик представляет собой гуматный комплекс состава 1 : 1. Применяя закон Бугера–Ламберта–Бера, оптическую плотность A в системе можно выразить следующим образом:

$$A = \varepsilon_0[\mathrm{M}] + \varepsilon[\mathrm{MHA}], \qquad (25)$$

где ε и ε_0 – молярные коэффициенты поглощения.

Значения ε_0 и ε можно определить по отношению A к общей концентрации катиона для нулевых значений [MHA] и [M] соответственно. Образование комплекса [MHA] задается следующим выражением:

$$\beta = \frac{[\mathrm{MHA}]}{[\mathrm{M}](c_{\mathrm{HA}}c_{\mathrm{H}} - [\mathrm{MHA}])}, \qquad (26)$$

где c_{HA} – концентрация ГК (г/л) и c_{H} – ее протонообменная емкость (моль-экв/г). Для данного соотношения [M]/[MHA] и известного значения c_{H} соответствующее значение c_{HA} может быть вычислено как функция β.

Широко применяют метод гашения флуоресценции (флуоресцентного титрования) [66–68]. Обнаружены заметные эффекты тушения флуоресценции при связывании ионов тяжелых металлов различными фракциями ГК. Однако в некоторых случаях установлен противоречивый характер таких эффектов. Для некоторых тяжелых металлов корреляция между их комплексообразующей способностью и флуоресценцией гуматов не подтверждается [69]. В случае возникновения таких противоречий возможно применение комбинации метода тушения флуоресценции и моде-

лирования, например, с помощью модели неидеальной конкурентной адсорбции. Такой подход дает лучшее понимание механизма связывания катионов ГК различных по молекулярной массе фракций [70].

Эксперименты по титрованию проводят, как правило, для серии растворов ГК с предустановленным pH, к которым добавляют небольшой (1 мл) объем раствора титранта – соли исследуемого металла. Затем в растворах создают равновесные условия, например, путем встряхивания в шейкере в течение до 24 ч [70]. Для измерений обычно используются многоканальные люминесцентные спектрометры. Происхождение контура флуоресценции водных растворов ГК обусловлено вкладом от флуорофоров, имеющих различную химическую природу и входящих в состав разных макромолекул и, соответственно, флуоресцирующих при разных длинах волн. Современные системы обеспечивают измерение спектров флуоресцентной эмиссии при различных длинах волн, что позволяет строить трехмерный спектр возбуждения–эмиссии флуоресценции (excitation-emission matrix, EEM) [71–73], используемый для идентификации флуорофоров и выбора оптимальных условий их регистрации. Для обработки данных используют следующие модельные подходы:

Уравнение Штерна–Фольмера [74, 75] учитывает две фракции флуорофоров – подверженных воздействию добавляемого катиона и недоступных:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_0 - \Phi} = \frac{1}{f_M \beta} + \frac{1}{f_M}, \qquad (27)$$

где Φ_0 и Φ – интегральные интенсивности флуоресценции ГК в отсутствие и в присутствии катиона металла-тушителя, f_M – доля доступных к тушению катионами металла флуорофоров,

Модель Райана–Вебера [66]:

$$a = \frac{\beta(c_M - ac_{HA})}{1 + \beta(c_M - ac_{HA})}, \quad a = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi_0 - \Phi_{MHA}}, \qquad (28)$$

где $c_M = [M] + [MHA]$, $c_{HA} = [HA] + [MHA]$ – общие концентрации ионов металла и гумата, a – количество связанного металла, Φ_{MHA} – значение предельной интенсивности (при котором флуоресценция ГК прекращает уменьшаться при добавлении катиона металла-тушителя). Решение первого выражения относительно a и его комбинирование со вторым дает возможность определить константу комплексообразования а также емкость ГК (c_L/[HA]).

Для определения гуматных комплексов также широко распространен метод лазерной флуоресцентной спектроскопии с разрешением во времени (ЛФС-РВ). В основе метода лежит лазерная установка с неодимовым твердотельным лазером [76–79]. Метод позволяет без использования разделения оценить количество иона, связанного с ГК, и дифференцировать его окружение. Например, для возбуждения флуоресценции ионов Eu^{3+} выбирают длины волн в диапазоне 250–400 нм. Установлено, что при взаимодействии ионов Eu^{3+} с ГК тушение флуоресценции происходит по статическому механизму, т.е. с образованием нефлуоресцирующего комплекса [77]. Спектры возбуждения–эмиссии обрабатывают путем разложения на составляющие с помощью алгоритмов параллельного факторного анализа (PARAFAC) [80]. Так, для европия обнаружены вклады трех различных факторов, характеризующих три формы: катион Eu^{3+} и два типа гуматных комплексов [81].

Спектроскопические методы не вызывают возмущения исследуемой системы. Основными недостатками являются невысокая чувствительность и небольшой диапазон определяемых концентраций. Как и в методах вольтамперометрии, необходима интерпретация сигналов, и для получения количественных данных необходимо сделать некоторые предположения. Например, тушение гуминовой флуоресценции катионом металла часто принимают пропорциональным количеству связанного металла.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Полифункциональность и структурное многообразие позволяет ГК принимать участие в гомо- и гетерогенных ионных, молекулярных и окислительно-восстановительных процессах. Растворы ГК различные авторы относят и к молекулярным, и к коллоидным растворам, однако существует третий подход, в котором свойства гуматной системы определяются степенью протонирования функциональных групп. Кислотность среды и взаимодействие с катионами элементов влияют на формирование мицелл или истинно растворенных молекул [82, 83]. Таким образом, образование комплексных соединений ГК с ионами микроэлементов и радионуклидов может существенно влиять на их концентрацию в водах, выполняя роль химического регулятора. Рассмотрим данные исследования более подробно с разделением химических элементов по семействам.

Ионы d-элементов. Наибольшее количество данных по комплексообразованию с ГК накоплено для переходных металлов (d-металлов). В частности, определены параметры связывания ионов меди(II) различными фракциями ГК, выделенных из донных отложений [72]. С помощью двухсортовой модели Ленгмюра установлены величины констант устойчивости, соответствующие сильным и слабым активным центрам, равные 3283 и 0.87. Работа традиционно подтверждает влияние карбоксильных и фенольных групп, содержание которых во фракциях ГК играет определяющую роль в

комплексообразовании. Взаимодействие ионов меди с ГК глубинных подземных вод изучали методом калориметрического титрования, т.е. путем прямого измерения теплоты реакции [84]. Отмечена особенность комплексообразующих свойств данного типа ГК, которая заключается в слабом полиэлектролитном эффекте и низкой гетерогенности. Благодаря этому комплексообразование с ГК глубинных подземных вод полностью отличается от типичных ГК почв, торфов, например, практически не зависит от pH. Авторы предполагают, что отрицательный заряд на поверхности молекулы, возникающий в результате диссоциации функциональных групп, невелик из-за более простой структуры, характерной для ГК с молекулярной массой <1000 Да. Установленное в этом исследовании значение lgβ для ГК подземных вод оказалось равным 2.9, а для почвенной ГК 4.5, что в целом согласуется с константами, определенными ранее [85–88]. Известно также, что в условиях конкуренции с ионами железа(III) значение константы устойчивости гуматного комплекса меди оказалось равным lgβ = 1.82 (pH 4) [89].

Модель неидеальной конкурентной адсорбции и Модель VII применяли для обработки экспериментальных данных по взаимодействию ГК с ионами Ni(II) и Co(II), полученных в условиях высокого солевого фона ($NaCl + NaClO_4$) и при pH 6 [90]. Наблюдаемая тенденция уменьшения констант комплексообразования с ростом ионной силы до 4 моль/кг согласуется с экспериментальными результатами как при низкой, так и при высокой исходной концентрации катиона. Модель VII переоценивает комплексообразование Co и Ni максимум на одну логарифмическую единицу и последовательно предсказывает уменьшение констант с ростом ионной силы от 0.3 до 1 моль/кг, а при $I > 1$ моль/кг предсказанные константы для Co и Ni расходятся. Тем не менее, несмотря на потенциальную неопределенность в базах данных, в целом прогнозируемый эффект I относительно невелик при значениях выше 1 моль/кг как для Ni, так и для Co, что согласуется с экспериментальными результатами.

Сравнение констант устойчивости с приведенных в других источниках показывает некоторое несоответствие полученным ранее величинам lgβ = 2.8 для кобальта при $I = 0.1$ M [40, 86]. В указанных работах приводятся также значения констант устойчивости гуматных комплексов никеля(II) при pH 6 (lgβ = 4.0) [40] и pH 3.5 (lgβ = 3.20) [86].

Методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со спектроскопией в ультрафиолетовой области оценили условия комплексообразования ионов железа(III) с ГК в водной среде [91]. Сильное влияние pH на комплексообразование вызвано депротонированием ГК и гидролизом железа(III). Комплексообразование железа(II) с ГК при 25°C и pH 6 достигает максимума. Сделано предположение, что гуматные комплексы железа в природе образуются в основном в пресноводных водоемах, их максимальные концентрации достигаются в летнее время года при умеренной солнечной радиации. Приведены данные о составе комплекса железа(III) в пресных водах Великобритании, полученные с помощью Модели VI [89]. Также в результате обработки ряда данных по Модели VI установлены наилучшие значения параметров связывания Fe(III) и Fe(II) [89, 92].

Механизм комплексообразования ионов железа(II) с ГК изучали методами флуоресцентной и ИК-спектроскопии, а также методом коагуляции [73]. Обнаружено, что при pH 5 преобладает бидентатный (хелатный) режим координации, тогда как при pH 7 преобладает мостиковый режим. Константы устойчивости гуматных комплексов железа, определенные с помощью модели флуоресценции Райана – Вебера, принимали близкие значения и находились в пределах lgβ 5.01–5.35 (pH 5 и 7). При pH 5 гуматные комплексы железа полностью растворимы при концентрации железа, которая положительно коррелировала с содержанием COOH и OH-групп в ГК, что свидетельствует о защитном влиянии отрицательно заряженных функциональных групп на стабильность раствора. При pH 5 дестабилизация системы происходит при нейтрализации заряженных структур ГК катионами железа и сжатием двойного электрического слоя. Установлено, что при pH 5 большая часть железа остается в виде растворимых гуматных комплексов, а при pH 7 образующийся гидроксид действует как флокулянт и дестабилизирует раствор за счет соосаждения с ним гуматных комплексов железа.

Такой химический элемент, как кадмий токсичен даже при весьма низких концентрациях, склонен к замещению цинка и накоплению в живых организмах. Для более глубокого понимания подвижности различных форм кадмия в окружающей среде исследуют его взаимодействие с ГК. Так, методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии изучали комплексообразование Zn(II) и Cd(II) с ГК почв Алжира [59]. В одном из экспериментов полученные при pH 7 и $I = 0.1$ M (KNO_3) значения lgβ для цинка и кадмия оказались равными (5.08). В случае второго образца ГК данные величины также достаточно близки. Эти данные согласуются с полученными ранее для кадмия(II) при pH 8, lgβ = 5.04 [85]. Сходство комплексообразования Zn(II) и Cd(II) подтверждается также при pH 3.5: полученные в работе [86] величины lgβ равны 2.74 и 2.78 соответственно.

Методом флуоресцентного титрования изучали связывание ионов кадмия ГК лесных почв Китая [70]. Экспериментальные константы комплек-

сообразования определяли с помощью модели Штерна–Фольмера и сравнивали их с данными моделирования (модели Ленгмюра и неидеальной конкурентной адсорбции). Установлено, что среди фракций ГК с ростом молекулярной массы емкость по отношению к ионам кадмия (доля флуорофоров, участвующих в комплексообразовании) снижается из-за возможного уменьшения количества фенольных групп. Однако сродство (величины констант комплексообразования) к ионам кадмия в этом ряду увеличивается, достигая значения $\lg\beta = 3.47$ для фракции >30 кДа (pH 6, $I = 0.01$ M (KNO_3)). Методами вольтамперометрии и высокоэффективной эксклюзионной хроматографии получены гораздо более высокие значения ($\lg\beta_{1:1} = 8.31$ и 8.02, $\lg\beta_{1:2} = 6.97$ и 6.18) для почвенной ГК, состоящей из фракций 52, 4.5 и 0.9 кДа [57].

В связи с проблемой попадания ртути на полигоны твердых бытовых отходов и ее дальнейшей миграции в почву и подземные воды методом флуоресцентной спектроскопии изучали комплексообразование ионов ртути(II) с гуминовыми веществами [93]. Для различных образцов ГК, экстрагированных из почв полигонов, установлены значения констант устойчивости гуматных комплексов ртути в пределах $\lg\beta$ 4.7–5.17 (pH ~ 6, $I = 0.01$ M (KNO_3)). С этими значениями хорошо согласуется полученная вольтамперометрическим методом в аналогичных условиях $\lg\beta = 4.2$ [61].

Описан экспериментальный метод определения форм состояния Hf и Zr в водных растворах, основанный на совместном действии двух конкурирующих лигандов – гумата и этилендиаминтетраацетата (**ЭДТА**) [50]. Для определения содержания гуматных и ЭДТА-комплексов использовали метод капиллярного электрофореза. Результаты проверяли методом равновесного диализа с использованием эксклюзионной мембраны с размером пор 1 кДа. Эксперименты выполнены при pH 3.5–7 с растворами, содержащими один катион металла, ГК и ЭДТА. Оба метода дали почти идентичные константы для гуматных комплексов металлов при pH < 7. Данная работа подтверждает образование гуматных комплексов с четырехвалентными катионами, константы устойчивости которых на несколько порядков выше констант комплексов с редкоземельными элементами (**РЗЭ**).

Ионы s-элементов. Присутствие в природных водах одновременно большого числа ионов металлов порождает конкурентные реакции при формировании равновесного состояния. Конкурентное комплексообразование катионов кальция, никеля и алюминия с ГК проанализировано в рамках модели поверхностного комплексообразования [94]. Отмечена сильная конкуренция Ni(II) и Ca(II) в реакциях с ГК: константы поверхностного комплексообразования, определенные для системы с одним катионом, показали отличие от данных для смеси. Показано, что высокие концентрации ионов кальция в загрязненных подземных водах могут подавлять комплексообразование других элементов, а увеличение pH и концентрации ГК способно ослабить такие конкурентные взаимодействия. Необходимость учитывать подобные конкурентные взаимодействия с основными растворенными компонентами в водах показана также в работах по комплексообразованию ионов кальция с ГК [40, 95–97]. Например, методом ультрафильтрации изучали связывание стронция и кальция в системах, предназначенных для моделирования условий выщелачивания этих катионов из почвы [98]. Эксперименты проводили в широком диапазоне концентраций NaCl и $CaCl_2$ при pH 4–7. Обнаружено, что в нейтральных и слабокислых растворах увеличение степени ионизации карбоксильных групп увеличивает связывание ими стронция (~60% при pH 7). Комплексообразование стронция в присутствии кальция изучали в условиях изменения концентраций металлов при pH 5 и $I = 0.1$ M (NaCl), применив модель нейтрализации заряда. Определены емкость (около 40%) и константы $\lg\beta$ для ионов стронция (3.51) и кальция (3.10). Линейный характер зависимости концентрации свободного металла от мольной доли функциональных групп подтверждает обоснованность модели (12).

Данные для кальция [98] согласуются со значениями, полученными в других исследованиях: 2.94 при pH 4.70 и $I = 0.1$ моль/л (NaCl) [96]; 3.32 при pH 5.0 и $I = 0.1$ M ($NaClO_4$) [95]. При этом некоторые источники приводят более низкую по сравнению с указанными выше величину $\lg\beta$, равную 0.8–1.5 [40]. Известна также единственная оценка константы устойчивости гуматного комплекса магния, определенная ионообменным методом: $\lg\beta = 2.35$ (pH 3.5) [86].

Ионы p-элементов. Комплексообразование свинца(II) с ГК, полученной из торфа сельского поселения Церова (Словакия) при pH 4–5 и ионной силе $I = 0.1$ M ($NaClO_4$), исследовано в работе [99] методом ультрафильтрации. Авторы выбрали модель нейтрализации заряда (12). Полученное значение константы устойчивости $\lg\beta$ составило 5.20; предполагается что взаимодействие с ГК может подавлять гидролиз катиона. Данная оценка не согласуется с величиной $\lg\beta = 3.66$, полученной при pH 3.5 для почвенной ГК [86].

Установлено, что связывание ионов алюминия ГК происходит наиболее активно при pH 4–6 [100]. На основе совокупности имеющихся в литературе экспериментальных данных о формах состояния ионов алюминия в природных водах получена оценка константы комплексообразования гуматного комплекса алюминия, равная $\log K_{MA} = 2.6$ [89]. С помощью Модели VI подтвер-

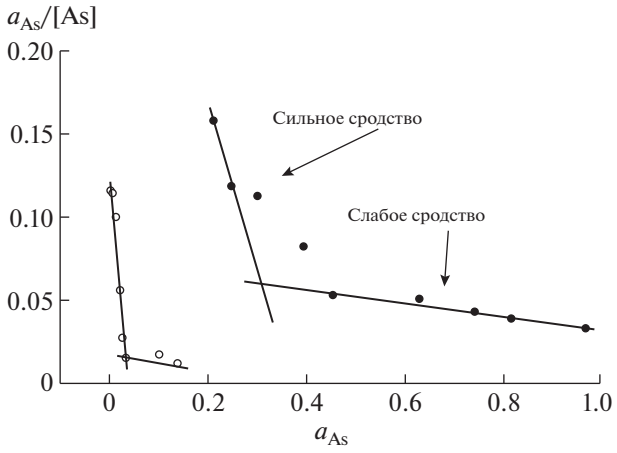

Рис. 4. Графики Скетчарда (уравнение (6)) для комплексообразования мышьяка(III) с гуминовой кислотой (Aldrich, США) по данным [58] (черные точки) и [56] (белые точки), линейно обработанные по двухсортовой модели. Пересечения прямых и их угловые коэффициенты соответствуют двум типам (для "сильных" и "слабых" активных центров) констант устойчивости гуматных комплексов мышьяка(III) и максимальной емкости гуминовой кислоты.

ждено, что при pH 4–9 алюминий, наряду с железом(III), являются конкурентами при комплексообразовании микроэлементов, обладающих более высоким сродством к ГВ (Cu, Zn), так как заполняют преимущественно "сильные" активные центры. При этом в других исследованиях отмечается, что уже при pH 5 вследствие гидролиза и осаждения алюминий слабо влияет на комплексообразование никеля(II) с ГК [94].

Ионы мышьяка As(III) и As(V) образуют гуматные комплексы в водных растворах [58]. Экспериментальные данные по комплексообразованию показывают наличие двух основных типов активных центров ГК, участвующих в комплексообразовании с мышьяком(III, V). Константы устойчивости комплексов, рассчитанные из графика Скетчарда по двухсортовой модели (рис. 4), составили 2.5 для As(III) и 3.8 для As(V) для "сильных" центров, а для центров слабого комплексообразования – 0.02 и 0.03 соответственно. Однако в работе [56] методом эксклюзионной хроматографии с УФ-детектированием получены значения lgβ для "сильных" и "слабых" активных центров, равные 7.1 и 4.7. Таким образом, на примере ионов мышьяка(III) можно показать высокую степень несоответствия результатов различных исследований, что можно объяснить высокими начальными концентрациями мышьяка в работе [58]. Снижение константы устойчивости вызвано обильным заполнением "слабых" центров основным количеством мышьяка при увеличении его концентрации. Характеристики ГК одного типа (Sigma-Aldrich) по отношению к ионам мышьяка(III) в схожих условиях (pH 7–7.5) могут противоречить друг другу. Полученные в данных работах значения максимальной емкости ГК по отношению к ионам мышьяка(III) для "сильных" и "слабых" центров составили соответственно 0.012–0.27 и 0.18–2.51 мкмоль/л. На примере ГК, полученных из речных и озерных вод Бразилии, показано, что их емкость по отношению к мышьяку(III) составляет 0.32 ммоль/г при pH 4.5 и снижается до нуля с ростом pH до 9 [101].

Ионы f-элементов. *Актиниды.* Известно, чтовзаимодействие ГК с радионуклидами вовлекает последние в круговорот органического углерода [102]. Ряд исследований посвящен определению констант устойчивости гуматных комплексов актинидов различными экспериментальными методами. Ионообменным методом определены константы устойчивости комплексов урана(VI) с ГК при pH от 4.0 до 5.0 в 0.10 M $NaClO_4$ [103]. Установлено, что модель Шуберта дает дробное число лигандов, связывающих ион уранила, что указывает на более сложную по сравнению с низкомолекулярными органическими кислотами стехиометрию комплексообразования. Сделано предположение, что ионообменная смола может сорбировать смесь комплексов уранил–лиганд 1 : 1 и 1 : 2. Указано на необходимость учета ограниченного числа сорбционных центров с высоким сродством к уранил-иону, образующих комплекс состава 1 : 1. Авторы работ [53, 104] исследовали комплексообразование америция(III) при различных pH в 0.1 M растворе $NaClO_4$. Константы устойчивости гуматных комплексов америция также определяли методом Шуберта. Показано, что величины $lg\beta_{1:1}$ и $lg\beta_{1:2}$ незначительно повышаются с увеличением pH с 4 до 6 и составляют соответственно 6.9 и 11.6 при pH 5. Значительно более высокие значения констант найдены методом жидкостной экстракции. Возможно, это вызвано взаимной растворимостью фаз и взаимодействиями на границе раздела. Эти результаты не противоречат данным [105, 106] по изучению связывания америция(III) ГК в речной воде на основе анализа молекулярно-массового распределения молекул по размеру. Гуминовую кислоту выделяли из речных вод различного качества (pH 3.9–8.0, концентрация растворенного органического углерода 2–40 мг/л) и использовали для сравнения их влияния на связывание америция(III). В присутствии ГК количество растворенного америция(III) увеличивается за счет образования комплексов. Среди гуматных комплексов америция(III) преобладали молекулярные фракции размером 450 нм (10–100 кДа). Авторы сделали вывод, что свойства гуматных комплексов америция(III) в водах зависят от содержания в растворе ГК и углеводов, протонообменной емкости ГК. Присутствие ГК влияет на формы состояния микроколичеств тория(IV) в природных водах

[107, 108]. Определение констант комплексообразования для гуматных комплексов тория(IV) представляет сложную экспериментальную задачу в связи с низкой растворимостью оксида тория и сорбцией ионов тория(IV) стенками сосудов [109].

Доказано, что ГВ влияют на окислительно-восстановительное поведение радионуклидов [107]. ГК являются не только эффективными восстановителями для шестивалентных Np(VI) и Pu(VI), но также образуют устойчивые комплексы этих элементов со степенями окисления IV и V, что препятствует образованию ими карбонатных комплексов [40, 110–113]. Комплексы NpO_2^+ с ГК существуют в нейтральной и щелочной средах, где подвижность гуматных комплексов актинидов со степенями окисления IV, V и VI определяется подвижностью самих ГК. В исследовании [114] форм состояния нептуния в различных степенях окисления Np(IV, V и VI) и их миграционного поведения показано, что поглощение радионуклида почвой сильно зависит от pH, а коэффициент распределения уменьшается в присутствии органических лигандов. Формы нептуния(V) являются наиболее подвижными, и их перенос возрастает в присутствии ГК. Окислительно-восстановительные эффекты также могут иметь решающее значение для многих радионуклидов, включая актиниды. Механизмы таких взаимодействий до конца не изучены, хотя были достигнуты некоторые успехи [115].

В целом имеется достаточное количество данных по комплексообразованию актинидов в разных степенях окисления с ГК: Am(III), Th(IV) и U(VI). Имеются некоторые расхождения в данных, полученных в одном и том же диапазоне pH, (до трех порядков величины), которые до сих пор остаются предметом обсуждений [116]. Причиной несоответствий могут быть различия в аналитических методах и условиях экспериментов (разные концентрации катионов) [99]. Для четырехвалентных элементов данных значительно меньше, и выглядят они довольно разрозненно [50, 108, 111, 117, 118]. Так, для комплексообразования ионов тория(IV) характерно стабильное совпадение величин lgβ [50, 108], а для ионов плутония(IV) – значительное расхождение: от 3.9 [111] до 6.4–8.4 [110] (оба исследования проводили в кислой среде при pH < 3). Установленное ранее [119] отсутствие различий между константами для уранил-иона сегодня также не подтверждается. Например, среди выборки данных по комплексообразованию урана(VI) с ГК [40, 78, 103, 117, 119], встречаются такие значения lgβ, как 5.49, 8.2, 14.89, полученные при одном и том же значении pH 7. Таким образом, прямое сравнение данных для всех актинидов по-прежнему нецелесообразно.

Лантаниды. Широкое применение редкоземельных металлов в технике привело к нарушению их биогеохимических циклов. Микроколичества РЗЭ регулярно обнаруживают в сточных водах и водных экосистемах. При смешении с почвой часть редкоземельных элементов может оставаться в растворимой форме и продолжать мигрировать [120]. Ионы РЗЭ в природных водах распределены между растворенным и коллоидным органическим веществом, гидроксидами, глинистыми минералами и неорганическими лигандами. Коллоидная фракция (до 0.45 мкм) воды рек и ручьев преобладает среди форм состояния РЗЭ [121]. Гуматные комплексы являются основной формой нахождения РЗЭ в торфах и бурых углях [122]. Также редкоземельные катионы представляют собой аналоги трехвалентных актинидов, что позволяет по их поведению судить о Am(III), Cm(III) и некоторых других радионуклидов [123].

В работе [36] исследовано комплексообразование европия(III) с ГК ионообменным методом с использованием смолы Амберлит IR-120 в широком интервале соотношений Eu(III)/ГК при pH 4 и 7. Эксперименты проводили для проверки предложенных авторами уравнений (17). Взаимодействие редкоземельных катионов Sc(III) и Y(III) с ГК изучали с помощью конкурентного комплексообразования с ЭДТА, при этом комплексы разделяли методом капиллярного электрофореза [124]. Для ГК речного и почвенного происхождения определены константы комплексообразования в следующих условиях: pH 6–9, I = = 0.001–0.1 M ($NaNO_3$), концентрация исследуемого катиона 1–1000 нМ, а концентрация ГК – 10–20 мг/л. Установлено, что константы варьируются в пределах 8.9–16.5 в зависимости от типа ГК. Изменение констант устойчивости в ряду катионов согласуется с эффектом лантанидного сжатия – наблюдается их увеличение от La к Lu, т.е. с уменьшением ионного радиуса катиона. На основе корреляции между значениями констант комплексообразования и дентатностью органических кислот авторы предположили, что ГК образуют три- и тетрадентатные комплексы в природных условиях. Сильное координационное взаимодействие редкоземельных катионов с гуминовыми кислотами показывает, что последние, наряду с такими неорганическими лигандами, как гидроксильные и карбонат-ионы, являются основными комплексообразователями в природной воде [125]. Гуматные комплексы являются основной формой состояния ионов РЗЭ в “среднемировой речной воде” (5 мг/л растворенного органического углерода, из которого 80% – это фульвокислоты и 20% – ГК) при pH от 5 до 8 [34, 126], что находит экспериментальное подтверждение [41].

Константы комплексообразования ГК коррелируют с аналогичными константами для молочной кислоты по принципу линейного соотноше-

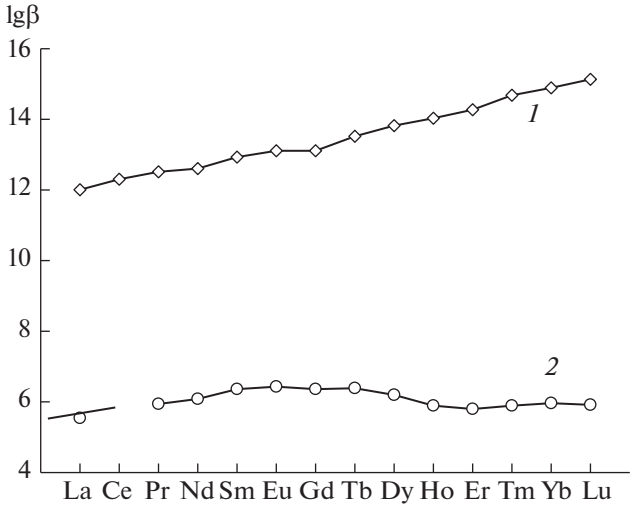

Рис. 5. Два вида диаграмм констант устойчивости гуматных комплексов редкоземельных элементов. *1* – монотонный рост от La к Lu (эффект лантанидного сжатия) [124]; *2* – с вогнутостью в середине [131].

ния свободной энергии [127], что может быть полезно для их оценки при отсутствии достаточного количества экспериментальных данных. Применение этого подхода для оценки параметров взаимодействия ионов Eu(III), Tb(III) и Dy(III) с ГК [126] подтверждает, что гуматные комплексы преобладают среди форм состояния РЗЭ в речных водах с нейтральной реакцией среды, но при этом в грунтовых водах преобладают неорганические формы. Экспериментальные условия взаимодействия коллоидных фракций ГК, ответственных за образование комплексов с редкоземельными катионами, до сих пор не определены. В работе [128] в развитие данных, полученных ранее [124], выполнены эксперименты по комплексообразованию ГК с 14 редкоземельными катионами одновременно. Использован метод ультрафильтрации и моделирование с помощью Моделей V–VI. Эксперименты по комплексообразованию выполнены при pH от 2 до 10.5 методом ограниченного объема. Показано, что количество связанных катионов сильно возрастает с увеличением pH. Экспериментальные значения констант комплексообразования ($\lg K_{\text{МНА}}$) находятся в пределах от 2.40 до 2.80 и значительно отличаются от ранее опубликованных [124]. Установлено, что изменение констант гуматных комплексов в данном случае аналогично изменению констант комплексов с уксусной кислотой, что подтверждает основную роль карбоксильных групп в связывании ионов РЗЭ. Полученные значения констант комплексообразования не коррелируют с рядом лантанидного сжатия.

Проведено сравнение [129] экспериментально найденных [128, 130] условных констант комплексообразования ионов РЗЭ с ГК и рассчитанных по модели 1 : 1 [124]. Для измерения распределения катионов между ГК и конкурирующим лигандом (ЭДТА) в условиях, приближенных к природным (pH 6–10, I = 0.1 M ($NaNO_3$), концентрация катиона 100 нМ, концентрация ГК 10 мг/л) использовали метод капиллярного электрофореза. Результаты подтверждают эффект лантанидного сжатия для гуматных комплексов. Полученные величины констант находились в пределах от 9 до 16, что указывает на сильное связывание редкоземельных катионов вне зависимости от происхождения ГК. Установлено, что в данных условиях преобладают сильно связывающие центры ГК, такие как фенольные, амино-карбоксильные, карбоксилатные.

Особенности изменения констант устойчивости от La к Lu показаны на рис. 5. Выделяют два типа структур гуматных комплексов. Одна из них имеет тенденцию к монотонному росту от La к Lu [124, 129], другая – имеет характерную вогнутость [128, 131]. Отмечается, что данные эксперименты выполнены при различном соотношении количества редкоземельного элемента к ГК: в первом случае это соотношение было высоким и составляло 1–15 моль катиона на 1000 моль органического углерода, во втором – намного меньше (1 : 10000) [132]. Другие причины расхождения данных по константам устойчивости гуматных комплексов редкоземельных катионов у различных авторов до сих пор не выяснены.

Данные об условных константах комплексообразования различных катионов с ГК приведены в табл. 1. Большинство результатов интерпретировано как образование комплексов 1 : 1 и 1 : 2, где органический лиганд представляет собой активный центр-комплексообразователь. Одним из распространенных способов определения констант комплексообразования остается графический метод по уравнению (2), в котором различаются “слабые” и “сильные” центры. При этом возможны разные предположения об их химической природе: например, слабыми считаются карбоксильные группы, а сильными – фенольные [128, 133], а иногда карбоксильные и фенольные группы относят к категории слабых [58]. Фактор множественности таких активных центров, как правило, не учитывается и определяется общая константа комплексообразования для гуматного комплекса.

По-прежнему остается много противоречий, касающихся влияния pH на константы комплексообразования. Наблюдаемые ранее [102] расхождения в их чувствительности к изменению pH объясняли в основном влиянием различных экспериментальных методов. Сегодня же доказана ключевая роль pH в распределении ГВ по размерам молекул, при этом считается, что снижение pH отрицательно сказывается на ассоциации гу-

Таблица 1. Условные константы устойчивости комплексов микроэлементов и радионуклидов с гуминовыми кислотами

Происхождение ГК	Кислотность, ммоль/г/pK_a	Элемент	lgβ	Метод	Модель	pH	I, M	Литература
Торф	pK_a = 6.1	Au Pd Rh	4.4 4.7 3.4	ИО	1 : 1	5	–	[134]
	$^{\Sigma}$ 8.5 ^{COOH} 4.0	Cu	5.73	Т	1 : 1 (1)	–	–	[88]
	pK_{COOH} = 4.1 pK_{ArOH} = 8.8	Al Fe(III)	$^{(1)}$2.5 $^{(2)}$0.46 $^{(1)}$2.8 $^{(2)}$2.20	РД	Модель VI	4	0.1 $NaNO_3$	[89]
	$^{\Sigma}$ 6.12	Y Am	5.27 5.93	ИО, УФ	МНЗ	5	0.1 $NaClO_4$	[99]
Почва	$^{\Sigma}$ 4.07 ^{COOH} 2.96 ^{ArOH} 1.18	Cd	3.47	Т; ФС	1 : 1; НИКА	6	0.01 KNO_3	[70]
	$^{\Sigma}$ 5.76 ^{COOH} 4,22	Fe(II)	5.32	ФС	1 : 1	7	–	[73]
	$^{\Sigma}$ 9.25 ^{COOH} 4.10 ^{ArOH} 5.15	Zn Cd	4.83 4.98	Т; ВА	1 : 1	7	0.1 KNO_3	[59]
	pK_a = 9	Th Hf Zr Th Hf Zr	18.72 23.66 22.71 19.78 25.96 24.47	КЭ РД 	1 : 1	5.9 6.9 6.8 6.7	0.1 $NaNO_3$	[50]
	$^{\Sigma}$ 5.78	Tb Gd Yb	$^{(1)}$10.8 $^{(2)}$14.2 $^{(1)}$10.2 $^{(2)}$12.4 $^{(1)}$10.2 $^{(2)}$11.8	ИО	1 : 1; 1 : 2	9.06 8.99 8.98	0.1	[135]
	$^{\Sigma}$ 5.26	Y Am Pb	5.53 6.18 5.20	ИО, УФ	МНЗ	5	0.1 $NaClO_4$	[99]
Грунтовые воды	^{COOH} 4.71 ^{ArOH} 1.5	Cu U(VI)	4.5 4.2	Т	1 : 1	4	0.01 $NaClO_4$	[84]
	–	Cd Pb Cu	5.04 5.20 5.47	Т	1 : 1	8 6 	–	[85]

Таблица 1. Продолжение

Происхождение ГК	Кислотность, ммоль/г/pK_a	Элемент	lgβ	Метод	Модель	pH	I, M	Литература
Фирма “Sigma – Aldrich” (США)	$^{\Sigma}5.0$	Eu Gd	6.33 6.33	КЭ	1 : 1	5	0.01 $NaClO_4$	[55]
	$^{\Sigma}2.9$ $^{COOH}2.0$	Hg	4.2	ВА	1 : 1	6	0.02 $NaNO_3$	[61]
	–	As(III) As(V)	$^{(1)}$ 2.61 $^{(2)}$ 0.02 $^{(1)}$ 3.96 $^{(2)}$ 0.03	ВЭЖХ ФС	1 : 2	7.5	–	[58]
	–	Ca Np(V) Co Ni U(VI) Eu	0.8 1.4 3.2 4.3 8.2 8.0	РД	1 : 1	7	0.1 $NaClO_4$	[40]
	pK_a = 4.52 $^{\Sigma}5.4$ $^{COOH}4.8$ $^{ArOH}2.26$	Th	19.3	ИО	МПК	7.9	0.1 $NaClO_4$	[90]
	^{COOH} 4.7	Am	$^{(1)}$6.9 $^{(2)}$11.6 10.7	ИО ЖЭ	1 : 1; 1 : 2 1 : 1	5 4	0.1 $NaClO_4$	[53]
	$^{(1)\ COOH}3.03$ $^{(2)\ COOH}2.22$ $^{ArOH}2.26$	Eu	$^{(1)}$7.53 $^{(2)}$9.34	ИО	МСММ	7	0.1 $NaClO_4$	[36]
	$^{\Sigma}5.6$	Ca Sr Am	3.10 3.51 5.27	ИО, УФ	МНЗ	5	0.1 NaCl	[98] [99]
Речная вода	$^{COOH}4.9$	U(VI)	7.57 $^{(1)}$5.38 $^{(2)}$9.59 7.64	ИО	1 : n 1 : 1; 1 : 2 1 : 1	5	0.1 $NaClO_4$	[85]
Ископаемый уголь	pK_{COOH} = 4.1 pK_{ArOH} = 8.8	Fe(II)	$^{(1)}$2.19 $^{(2)}$4.46	ИО, УФ	Модель VI	5.9	–	[92]
Донные отложения	$^{\Sigma}6.06$ $^{COOH}1.6$ $^{ArOH}4.46$	Cu	$^{(1)}$3.51 $^{(2)}$–0.06	ИО	1 : 1; 1 : 2	5	0.01 KNO_3	[136]
	pK_a = 7.0	Au Pd Rh	6.0 5.0 3.2	ИО	1 : 1	5	–	[134]

Используемые сокращения: ИО – ионный обмен; УФ – ультрафильтрация; ФС – флуоресцентная спектроскопия; Т – потенциометрическое титрование; ВА – вольтамперометрия; КЭ – капиллярный электрофорез; РД – равновесный диализ; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ЖЭ – жидкостная экстракция. МНЗ – модель нейтрализации заряда, НИКА – модель неидеальной конкурентной адсорбции, МПК – модель поверхностного комплексообразования, МСММ – модель средней молекулярной массы.

Обозначения: pK_a – отрицательный логарифм константы кислотности; COOH – кислотность по карбоксильным группам; ArOH – кислотность по фенольным гидроксилам; ∑ – суммарная кислотность; (1), (2) – константы для двух типов сорбционных центров.

Таблица 2. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в питьевой воде (мг/л) и в воде водоемов рыбохозяйственного пользования

Норматив	Медь	Свинец	Кадмий
Всемирная организация здравоохранения [137]	2.0	0.01	0.003
СанПиН 2.1.3684-21 [138]	1.0	0.03	0.001
Для водоемов рыбохозяйственного пользования [139]	0.001	–	–

матов, дестабилизирует их структуру и приводит к обогащению молекулами с относительно малой молекулярной массой [132]. Противоречия, связанные с различным влиянием ионной силы раствора, объясняются, по-видимому, содержанием микроэлементов в самих ГК. Другой серьезной проблемой, возникающей при определении констант устойчивости комплексов, является оценка концентрации лиганда, которая может быть выражена в виде массовой концентрации ГК, молярности или в виде содержания функциональных групп (моль-экв/л). Последняя может быть получена из протонообменной емкости или из сорбционной емкости – максимального количества связанных катионов (моль/г или мг/г гуминового вещества).

ПРИРОДА СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Загрязнение воды ионами тяжелых металлов продолжает оставаться острой проблемой для окружающей среды. Медь, кадмий, свинец, цинк и многие другие элементы при повышенных концентрациях могут быть чрезвычайно токсичными и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах. В табл. 2 приведены рекомендуемые Всемирной организацией здравоохранения и Минздравом России требования к содержанию меди, кадмия и свинца в питьевой воде [137, 138]. Еще более строгие требования предъявляются к российским рыбохозяйственным водоемам. Предельно допустимая концентрация ионов меди в таких водах установлена на уровне 0.001 мг/л [139].

В связи с ростом загрязненности тяжелыми металлами природных вод и постоянным ужесточением требований к их качеству технологии возобновления питьевых ресурсов вынуждены применять недорогие и эффективные методы удаления ионов-загрязнителей, такие как адсорбция и ионный обмен [140, 141]. Данные методы имеют преимущество при работе с низкими остаточными концентрациями тяжелых металлов [142–145]. Как показано выше, ГК имеют высокую способность к комплексообразованию с ионами многих элементов. В связи с этим ГК и материалы на их основе рассматриваются как перспективные адсорбенты и привлекают все большее внимание. Активно изучается сорбция ионов тяжелых металлов гуминовыми кислотами. Тем не менее встречаются некоторые трудности при использовании ГК в качестве сорбента из-за их достаточно высокой растворимости в воде при pH > 4–5 [146–149]. Установлено, что сорбционная способность ГК в отношении ионов микроэлементов-загрязнителей зависит от химического состава, функциональных групп, особенно карбоксильных, и внешних условий (температура, pH, ионная сила) [150, 151]. Большинство ГК, используемых в сорбционных исследованиях, представляют собой природные ГК, извлеченные из почвы, бурых углей (лигнита) или донных отложений [152–168]. В табл. 3 приведена подборка данных по сорбционной емкости ГК различного происхождения по отношению микроэлементам и радионуклидам.

Почвенные и торфяные коллоидные частицы ГК имеют высокое сродство к катионам микроэлементов и являются важными поглотителями тяжелых металлов и радионуклидов в водах и почвах. Установлено, что при сорбции хрома(III) фракциями торфяных ГК самая мелкая фракция, наиболее богатая карбоксильными группами, практически не участвовала в процессе, а ионы хрома оказались преимущественно связанными с негидролизуемой органической частью [154]. На примере рисовой соломки показано сорбционное поведение ГК, образующихся при разложении растительного сырья [163]. Их сорбционная емкость по отношению к ионам меди(II) и скорость сорбции возрастают с увеличением продолжительности разложения сорбента с 1 до 12 месяцев. Исследована термодинамика процесса. Установлено, что сорбция меди является эндотермическим и самопроизвольным процессом. Ввиду низкой величины десорбции сделано предположение о преимущественном образовании внутрисферных комплексов в результате сорбции. Концентрирование благородных металлов с помощью ГК изучается для понимания механизмов формирования месторождений на ранних стадиях. Показано, что ГК торфа обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам золота(III) и некоторых металлов платиновой группы [152]. В процессах массопереноса форм золота вблизи сульфидных минералов вызывает интерес поведение таких комплексов, как $Au(S_2O_3)_2^{3-}$. В связи с этим изучена сорбция ионов золота(I) почвен-

Таблица 3. Сорбционная емкость гуминовых кислот

Происхождение ГК	Кислотность, ммоль/г /pK_a	Элемент	Емкость, мг/г	pH	I, M	Литература
Торф	pK_a = 6.1	Au	320	5.0	–	[152]
		Pd(II)	100			
		Rh	11			
		Ru(IV)	16–19	2.2		
		Pt	100	2.9		
		Os	23			
	–	Cr(III)	299	4.0	–	[154]
Почва	–	Au (I, III)	0.17	4.0	0.01 $NaNO_3$	[153]
	$^{\Sigma}$ 4.39	Cs	3912	6–8	–	[155]
	^{COOH} 2.49	Ba	19400			
	^{ArOH} 1.9					
	pK_{COOH} = 5.74 pK_{ArOH} = 9.08	Cu	18.7	5.0	0.01 $NaNO_3$	[163]
	–	Zn	18.0	3.0–3.1	HNO_3 0.001	[166]
			10.2			
	pK_a = 5.5	Nd	753.75	2	–	[161]
		Dy	667.97			
	–	Th(IV)	17.63	3.0	0.1 $NaClO_4$	[162]
		U(VI)	16.44			
Коммерческие препараты	pK_{COOH} = 5.1 pK_{ArOH} = 8.4	B	2.0	9	0.15 NaCl	[169]
	–	Cr(VI)	133.12	1	0.01 NaCl	[170]
		Sb(III)	2.8–6.45	4.0	–	[171]
		Se	0.014	5–6	–	[172]
		V(V)	861	7	0.01 $NaNO_3$	[173]
Ископаемый уголь	pK_{COOH} = 5 pK_{ArOH} = 8.4	Co	6.5–36.5	4.65	–	[174]
	–	Cr(VI)	20.8–33.3	3.2	0.1 $NaNO_3$	[156]
		Cu	3.07	3.0	–	[151]
			0.73	1.55	–	[159]
			2.62	2.89		
			0.3–1.05	4.48	–	[160]
	$^{\Sigma}$ 5.5		186	4.5	–	[155]
	–	Pb	37.5	1–4	–	[152]
		Zn	352			
		Cd	28.1			
		Mn	62.9			
			8.2–25.3	4.61	–	[164]

Таблица 3. Окончание

Происхождение ГК	Кислотность, ммоль/г /pK_a	Элемент	Емкость, мг/г	pH	I, M	Литература
Донные отложения	$^{\Sigma}7.59$ $^{COOH}4.23$ $^{ArOH}3.36$	Cu	89.5	4.0	0.1 $NaNO_3$	[158]
	–	Zn	2013.5 2597.9	5.5	–	[165]
		Cd	1633.5			
		Au	351			
	$pK_{COOH} = 7.0$	Pd	110	5	–	[152]
		Rh	11.6			

Обозначения: pK_a – отрицательный логарифм константы кислотности; COOH – кислотность по карбоксильным группам, ArOH – кислотность по фенольным гидроксилам, Σ – суммарная кислотность.

ной ГК [153]. Рассчитанная по уравнению Ленгмюра максимальная сорбционная емкость составила 0.17 мг/г, что резко отличается от значений для трехвалентных форм золота (320 мг/г), полученных ранее [152]. Удаление Nd(III) и Dy(III) из отработанных растворов HCl с помощью почвенной ГК продемонстрировало довольно высокие значения сорбционной емкости по данным катионам: 753.75 и 667.97 мг/г соответственно.

Высокая ионная и коллоидная растворимость ГК в щелочных и нейтральных растворах препятствует их использованию в качестве дисперсных сорбентов. Для перевода в порошкообразное состояние требуется их соответствующая обработка [143, 167], после которой ГК приобретают качества нерастворимых ионообменных полимеров. Твердые ГК эффективно удаляют катионы металлов в колоночной системе. Показана возможность удаления ионов свинца, никеля и других тяжелых металлов [143, 148, 150, 167, 171] из водных растворов путем сорбции нерастворимой формой ГК при варьировании pH и температуры. Показано, что сорбция Th(IV) и U(VI) нерастворимой формой ГК сильно зависит от pH, а именно: увеличивается с ростом pH и достигает максимума при pH 3 в обоих случаях [162]. Почвенные ГК, переведенные в нерастворимую форму, могут быть использованы в качестве эффективного сорбента для удаления радионуклидов ^{137}Cs и ^{140}Ba из водных сред [157]. При переведении в нерастворимую форму количество сорбционных центров (карбоксильные и фенольные группы) по данным ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии уменьшается. Ионы Mn(II), $Co(NH_3)_6^{3+}$ и Hg(II) сорбировали в температурном диапазоне 10.0–50.0°C в кислой среде порошками ГК, выделенными из почвы [175]. Изотермы сорбции соответствовали уравнению (1), а термодинамические данные свидетельствовали о сходстве сорбционных центров ГК различного происхождения. Сделан вывод о том, что десольватация катионов и сорбционных центров при их поверхностном комплексообразовании преобладают в механизме связывания ионов металлов твердыми ГК.

Данные по термодинамике сорбции ГК у разных исследователей имеют некоторые расхождения. Например, при сорбции меди(II) гуминовыми кислотами, экстрагированными из торфяного слоя тундровой почвы, получены изменения энергии Гиббса, аналогичные полученным ранее [163], однако изменение энтальпии сорбции оказалось отрицательным [166]. В других исследованиях изменение энтальпии сорбции оказалось положительным, что говорит об эндотермичности процесса. Положительное значение изменения энергии Гиббса сорбционного процесса получено в работе [162]. В большинстве исследований термодинамические параметры показывают, что процесс сорбции является благоприятным, а сорбция ионов металлов является эндотермическим процессом. Установленные параметры активации говорят о физико-сорбционном механизме.

Гуминовые вещества являются компонентами бурого угля, одного из богатейших природных ресурсов, альтернативные виды его использования изучаются в течение последних десятилетий. Продемонстрирована значительная способность ГК, полученных из угля, связывать катионы металлов. В экспериментах по статической сорбции катионов металлов гуминовыми кислотами, экстрагированными из бурых углей (как правило, выщелачиванием), величина сорбции уменьшалась с уменьшением pH [153]. Сорбционная емкость варьировались от 0.4 ммоль/г (Fe, Ni, Zn) до 1.7 ммоль/г (Pb). Из всех рассмотренных катионов свинец сорбировался лучше всего. Те же ав-

торы провели ряд экспериментов на колонках [176], которые подтвердили возможность применения данных ГК для выделения тяжелых металлов из сточных вод. Эффективность сорбции зависела от состава раствора и pH. При этом сорбированные ионы могут быть вытеснены другими катионами с большей сорбционной способностью либо протонами. Результаты экспериментов подтвердили реальную возможность практического применения ГК для удаления ионов металлов из сточных вод. Селективность сорбции свинца твердой формой ГК подтверждена также в работе [177]. Гелевые формы ГК, представляющие собой осадок после подкисления экстракта бурых углей, проявляют селективность по отношению к ионам Cr(III) и Al(III). Данные ИК-спектроскопии показывают, что с ростом pH раствора больше COOH-групп участвует в связывании ионов металлов. Исключение – Pb(II), Ag(I), Hg(II) и Cu(II), так как даже при pH < 5 эти ионы могут образовывать комплексные соединения с фенольными группами.

Гуминовые кислоты бурых углей рассматриваются в качестве недорогого барьерного материала для защиты от токсичного хрома(VI) [156]. Сорбция шестивалентного хрома такими ГК увеличивается с уменьшением pH и концентрации катиона. Установлена максимальная сорбционная емкость, равная 33.3 мг/г (достигнута при pH 3.2). Отмечается, что сорбционная емкость ГК по отношению к ионам хрома(VI) почти такая же, как у коммерческого активированного угля. При этом ГК бурых углей дешевле и более доступны. Показано, что в сорбцию катионов меди и кобальта гуминовыми кислотами, выделенными из бурых углей, значительный вклад вносит процесс ионного обмена, который сопровождаются образованием комплексов с различными функциональными группами [159, 160, 174]. Изучение динамики сорбции ионов меди(II) в кислой среде гуминовой кислотой, переведенной в нерастворимую форму, позволило предложить механизм специфического связывания [151]. Установлено, что увеличение pH раствора с 1 до 3 способствует более активной сорбции ионов меди, а емкость ГК достигает своего максимального значения. Анализ графика Скетчарда выявил два типа взаимодействия: с высоким сродством и низкой сорбционной емкостью; и с низким сродством и высокой емкостью. При pH 1.0 взаимодействие носит неспецифический характер и не подчиняется модели Ленгмюра. В другом исследовании двухсортовая модель предлагается с учетом выделения протонов кислотными функциональными группами во время поверхностной реакции при сорбции ионов меди(II) [155]. Вторым типом активных центров ГК могут быть, например, негидролизуемые ароматические структуры. Такой способ описания сорбции ионов меди гуминовой кислотой (L-H-модель) подтвержден результатами кинетических экспериментов.

Гуминовые кислоты, выделенные из морских отложений, признаны эффективными при поглощении различных ионов металлов путем комплексообразования, катионообменной и поверхностной адсорбции. При сорбции ионов меди(II) такой ГК также подтверждается присутствие двух фракций гуматного комплекса меди: ионообменной и поверхностной [158]. Обработка данных по двухсортовой модели показывает, что фракция поверхностного комплексообразования обладает более высоким сорбционным сродством по отношению к ионам меди(II). Доли обеих фракций, как и сорбционная емкость в целом, возрастают в 2–3 раза с увеличением pH от 2 до 4. Отмечено, что при pH > 4.5 механизм сорбции недостаточно изучен, так как он усложняется образованием гидроксокомплексов меди, диссоциацией фенольных OH-групп и растворимостью самой ГК. Другая открытая проблема – сорбционное поведение тяжелых металлов на внеклеточных полимерных компонентах сточного ила [165]. Установлено, что ГК как один из таких компонентов обладает огромной сорбционной емкостью по отношению к ионам Cd(II), Cu(II) и Zn(II), на 1–2 порядка превышающей эту величину для других типов донных отложений. Показана различная степень увеличения ζ-потенциала ГК (до 42%) в зависимости от сорбированного катиона, что говорит о существенной роли электростатического взаимодействия.

Коммерческие ГК в качестве реагентов находят все большее применение в исследовательской практике благодаря своей доступности и удобству использования. Например, с помощью ГК фирмы “Aldrich” в лабораторных условиях смоделировано взаимодействие водного раствора бора с почвами [169]. Максимальные величины сорбции обнаружены при pH 9.5–10 (максимальный коэффициент распределения между сорбентом и водным раствором равен 40). Показано, что сорбция бора гуминовой кислотой вызывает фракционирование изотопов (обеднение по ^{11}B при pH от 5 до 9). Приводится оценка, из которой следует, что при концентрации бора в почвенных растворах от 5 до 10 мкг/л и значении коэффициента распределения, равном 10 (pH 7), поглощение бора органическим веществом должно вызывать изотопный сдвиг на 16–20‰ в растворе. Однако содержание органического вещества в речной воде (~10 мг/л) явно недостаточно для обеспечения такого изотопного сдвига. Авторы делают вывод, что взаимодействие происходит именно с участием почвенных гуматов. Таким образом, сделано важное предположение о миграции сорбированного органическими коллоидами бора, которое может объяснить обогащение речных вод изотопом ^{11}B.

На примере ГК фирмы “Sinopharm” подтвержден существенный эффект сдерживания миграции шестивалентного хрома в почве [170]. Обнаружено, что взаимодействие хрома(VI) с ГК происходит за счет процессов ионообменной сорбции, комплексообразования и восстановления до хрома(III). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что карбоксильные группы ГК при этом не окисляются, а образуют комплекс с хромом(VI), который затем восстанавливается за счет других функциональных групп – доноров электронов. Разработана кинетическая модель взаимодействия ГК с хромат-ионами с учетом всех трех стадий, однако, поскольку эксперименты проводились в кислой среде, остается проблема проверки механизма в среде, близкой к нейтральной. Между тем увеличение pH до 7 практически не влияет на сорбционную емкость ГК по отношению к ванадат-ионам [173]. Максимальное количество сорбированных ионов ванадия(V) составляло 861.17 мг/г (концентрация ГК 200 мг/л, начальная концентрация ванадия 500 мг/л) при pH 4 и существенно снижалось при pH > 7 из-за усиления электростатического отталкивания между отрицательно заряженными коллоидными частицами ГК и анионной формой ванадия. В целом ГК могут способствовать снижению миграции сорбированного иона и его фиксации в почве, что имеет ключевое значение для понижения его биодоступности.

Гуминовые кислоты могут быть синтезированы с помощью абиотического процесса гумификации, т.е. за счет каталитического превращения таких соединений, как аминокислоты, сахара и хиноны в гуминовые вещества без участия микроорганизмов. Для этого используют катализаторы на основе оксидов металлов: MnO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3. ГК, синтезируемые таким методом, называются синтетическими или гуминоподобными [178–180]. Максимальная сорбционная емкость такой ГК по отношению к ионам меди(II) составила 46.4 мг/г (при 45°C – 58.8 мг/г) [181]. По сравнению с природными ГК преимущество синтетической заключается в возможности управления ее структурными характеристиками, изменяя соотношение прекурсоров и тип катализатора.

* * *

Фундаментальная роль химической природы взаимодействия микроэлементов с ГК в процессах их массопереноса в объектах окружающей среды, в реализации биогеохимических функций почвы вызывает растущий интерес в связи с задачами повышения плодородия почв, радиоэкологической безопасности, в целом природопользования и защиты окружающей среды. Данный обзор является попыткой охарактеризовать современные экспериментальные и модельные представления о таких взаимодействиях, показать текущее состояние исследований в области комплексообразования и сорбционных процессов с гуматами. Несмотря на существенную роль ГК в физикохимии гетерогенных превращений с участием микроэлементов и радионуклидов и обилие экспериментальных данных, информация по устойчивости их гуматных комплексов по-прежнему соткана из противоречий, а механизм этих процессов плохо изучен ввиду следующих структурных особенностей, перечисленных в порядке уменьшения сложности их исследования: 1) большое разнообразие атомов и функциональных групп ГК; 2) большой диапазон молекулярных масс; 3) химическая связь между гуминовыми кислотами и фульвокислотами, различная степень гумификации; 4) чувствительность структуры к pH.

Таким образом, полезные полифункциональные свойства ГК основаны на их способности образовывать молекулярные растворы, а также истинные и адсорбционные коллоиды. Структура ГК определяется их происхождением и возрастом и может различаться по молекулярно-массовому распределению, характеру углеродного скелета, типам, позициям и относительному количеству функциональных групп. Логично предположить, что такие химически разнообразные молекулы обладают также различной способностью к комплексообразованию, даже в отношении одного и того же микроэлемента [106]. Тем не менее имеются данные о близких комплексообразующих свойствах ГК независимо от их происхождения [119].

Много работ посвящено образованию адсорбционных коллоидов с неорганическими компонентами, поскольку на сорбционную способность ГК могут влиять такие компоненты почв, как глинистые минералы. Очевиден рост интереса к процессам, связанным с химическими реакциями гуматов, однако исследования в основном ведутся в направлении массопереноса водная фаза → минерал/сорбент. Процессы в обратном направлении практически не изучены. В целом можно выделить два взгляда на химию и реакционную способность ГК, которые говорят о том, что исследователей интересует прежде всего взаимодействие макромолекулы i) с ионом в растворе как комплексообразователь (традиционный подход) и ii) с твердой минеральной фазой, где она рассматривается как лиганд, координирующий поверхностные OH-группы. При этом практически отсутствуют данные о возможности взаимодействий, при которых координированные ионы могут отрываться и переходить обратно в раствор в виде гуматного комплекса [182–185].

Перечисленные проблемы препятствуют моделированию явлений массопереноса гуматных комплексов радионуклидов и микроэлементов в сложных техногенных объектах, природной вод-

ной среде. Получение информации о составе и устойчивости гуматных комплексов составляет элемент оценки реакционной способности гуматов, которая необходима при описании их сорбционного и биосорбционного поведения по отношению к коллоидам, взвесям неорганической и органической природы.

Для решения этих проблем на современном уровне применяются высокочувствительные аналитические методы, прежде всего, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, методы разделения, включая сорбционные методы, методы ультрафильтрации, экстракции, электрохимии. Значительно, но мало исследовано влияние фотокаталитических превращений при воздействии потоков видимого света, других типов излучения, радиационного фона, радионуклидов в составе лигандов (^{3}H, ^{14}C и другие) на реакционную способность ГК и гуматных комплексов. Дальнейшее развитие теории строения, функциональных свойств, природы селективности комплексообразования позволит описать основные характеристики и химические свойства молекулярных и коллоидных форм гуматов в водных растворах.

Работа выполнена по планам фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН, темы НИР № АААА-А19-119031890028-0 и FUWF-2024-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 558 с.
2. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
3. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2nd Ed. New York: Wiley, 1994. P. 512.
4. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
5. Химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.
6. *Kleinhempel D.* Einbeitragzurtheorie des Huminstoffzusstandes // Albrecht Thaer Archiv. 1970. V. 14. P. 3.
7. *Buffle J.* Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach. Chichester: Ellis Horwood, 1988.
8. *de Melo G.B.A., Motta F.L., Santana M.H.A.* Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 62. P. 967.
9. *Добровольский В.В.* Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. 2004. № 7. С. 35.
10. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцикирвели Л.Н., Замокина Н.С.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598.
11. *Добровольский В.В.* Гуминовые кислоты и водная миграция тяжелых металлов // Почвоведение. 2006. № 11. С. 1315–1321. (*Dobrovolskii V.V.* Humic acids and water migration of heavy metals // Eurasian Soil Sci. 2006. V. 39. P. 1183.)
12. *Василевич Р.С., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д., Кондратенок Б.М.* Комплексообразование ионов ртути (II) с гуминовыми кислотами тундровых почв // Почвоведение. 2014. № 3. С. 283. (*Vasilevich R.S., Beznosikov V.A., Lodygin E.D., Kondratenok B.M.* Complexation of mercury(II) ions with humic acids in tundra soils // Eurasian Soil Sci. 2014. V.47. P. 162.)
13. *Ладонин Д.В., Марголина С.Е.* Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение. 1997. № 7. С. 806.
14. *Feng X., Simpson A.J., Simpson M.J.* Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces // Org. Geochem. 2000. V. 36. P. 1553.
15. *El-sayed M.E.A., Khalaf M.M.R., Gibson D., Rice J.A.* Assessment of clay mineral selectivity for adsorption of aliphatic/aromatic humic acid fraction // Chem. Geol. 2019. V. 511. P. 21.
16. *Тихонов В.В., Орлов Д.С., Лисовицкая О.В., Завгородняя Ю.А., Бызов Б.А., Демин В.В.* Сорбция гуминовых кислот бактериями // Микробиология. 2013. Т. 82. № 6. С. 691. (*Tikhonov V.V., Orlov D.S., Zavgorodnyaya Y.A., Byzov B.A., Demin V.V., Lisovitskaya O.V.* Sorption of humic acids by bacteria // Microbiology. 2013. V. 82. P. 707.)
17. *Millour M., Gagne J.P.* Sorption between humic substances and marine microalgae in estuaries: Effects of microalgae species, pH and salinity / 16th Meeting of International Humic Substances Society (IHSS). Hangzhou, 2012. P. 823.
18. *Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* Сорбция гуминовых кислот кварцевыми песками // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 27. (*Maltseva E.V., Yudina N.V.* Sorption of humic acids by quartz sands // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. P. 239.)
19. *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 // Appl. Geochem. 2012. V. 27. P. 378.
20. *Boggs S. Jr., Livermore D., Seitz M.G.* Humic Substances in Natural Waters and Their Complexation with Trace Metals and Radionuclides: A review. ANL-84-78. Argonne, IL: Argonne National Laboratory, 1985. P. 110.
21. *Lenhart J.J., Yang Y.* The effect of humic and fulvic acids on arsenic solubility in drinking water supplies: Interim report for 2003OH5B: Arsenic binding by natural organic matter. 2004.
22. *Gonzalez-Raymat H., Anagnostopoulos V., Denham M., Cai Y., Katsenovich Y.P.* Unrefined humic substances as a potential low-cost amendment for the management of acidic groundwater contamination // J. Environ. Manage. 2018. V. 212. P. 210.
23. *Cáceres-Vélez P.R., Fascineli M.L., Sousa M.H., Grisolia C.K., Yate L., Narcizo de Souza P.E., Estrela-Lopise I., Moya S., Azevedo R.B.* Humic acid attenuation of silver nanoparticle toxicity by ion complexation and the for-

mation of a Ag^{3+} coating // J. Hazard. Mater. 2018. V. 353. P. 173.

24. *Klučáková M., Kalina M., Smilek J., Laštůvková M.* The transport of metal ions in hydrogels containing humic acids as active complexation agent // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2018. V. 557. P. 116.
25. *Verbeeck M., Warrinnier R., Gustafsson J.P., Thiry Y., Smolders E.* Soil organic matter increases antimonate mobility in soil: An $Sb(OH)_6$ sorption and modelling study // Appl. Geochem. 2019. V. 104. P. 33.
26. *Wang L.F., Wang L.L., Ye X.D., Li W.W., Ren X.M., Sheng G.P., Yu H.Q., Wang X.K.* Coagulation kinetics of humic aggregates in mono- and di-valent electrolyte solutions // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 5042.
27. *Kelleher B., Simpson A.* Humic substances in soils: Are they really chemically distinct? // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 4605.
28. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in soil humic substances: The new view // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 9009.
29. *Федотов Г.Н., Шоба С.А.* О природе гумусовых веществ // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1424–1432. (*Fedotov G.N., Shoba S.A.* On the nature of humic substances // Eurasian Soil Sci. 2015. V. 48. P. 1292.)
30. *Ai Yu., Zhao Ch., Sun L., Wang X., Liang L.* Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation // Sci. Total Environ. 2020. V. 702. Article 135072.
31. *Scatchard G.* The attractions of proteins for small molecules and ions // Ann. N.Y. Acad. Sci.1949. V. 51. P. 660.
32. *Kim K.R., Czerwinski J.I.* Complexation of metal ions with humic acid: metal ion charge neutralization model // Radiochim. Acta. 1996. V. 73. P. 5.
33. *Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L., van Riemsdijk W.H.* Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 5. P. 1687.
34. *Tipping E.* Cation Binding by Humic Substances. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
35. *Tochiyama O., Niibori Y., Tanaka K., Kubota T., Yoshino H., Kirishima A., Setiawan B.* Modeling of the complex formation of metal ions with humic acids // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. P. 559.
36. *Stamberg K., Benes P., Mizera J., Dolanský J., Vopálka D., Chalupská K.* Modeling of metal–humate complexation based on the mean molecular weight and charge of humic substances: Application to Eu(III) humate complexes using ion exchange // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258. № 2. P. 329.
37. *Tanford C.* Physical Chemistry of Macromolecules. New York: Wiley, 1961.
38. *Tipping E.* Humic ion-binding Model VI: An improved description of ion-binding by humic substances // Aquat. Geochem. 1998. V. 4. P. 3.
39. *Tipping E., Lofts S., Sonke J.E.* Humic Ion-Binding Model VII: A revised parameterisation of cation-binding by humic substances // Environ. Chem. 2011. V. 8. P. 225.
40. *Glaus M.A., Hummel W., Van Loon L.R.* Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 953.
41. *Sonke J.E.* Lanthanide–humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding Model V // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7481.
42. *Koopal L.K., van Riemsdijk, W.H., de Wit J.C.M., Benedetti M.F.* Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces // J. Coll. Int. Sci. 1994. V. 166. P. 51.
43. *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 Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 1999. V. 151. P. 147.
44. *Dzomback D.A., Morel M.M.* Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide. New-York: John Wiley & Sons, 1990.
45. *Schubert J.* The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical // J. Phys. Coll. Chem. 1948. V. 52. № 2. P. 340.
46. *Goli E., Hiemstra T., Rahnemaie R.* Interaction of boron with humic acid and natural organic matter: Experiments and modeling // Chem. Geol. 2019. V. 515. P. 1.
47. *Ruiz-Garcia M., Villalobos M., Antelo J., Martinez-Villegas N.* Tl(I) adsorption behavior on K-illite and on humic acids // Appl. Geochem. 2022. V. 138. Article 105220.
48. *Shi Z., Allen H.E., Di Toro D.M., Lee S.-Z., Flores Meza D.M., Lofts S.* Predicting cadmium adsorption on soils using WHAM VI // Chemosphere. 2007. V. 69. P. 605.
49. *Wang P., Ding Y., Liu M., Liang Y., Shi Z.* Modeling kinetics of Ni dissociation from humic substances based on WHAM 7 // Chemosphere. 2019. V. 221. P. 254.
50. *Stern J.C., Foustoukos D.I., Sonke J.E., Salters V.J.M.* Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects // Chem. Geol. 2014. V. 363. P. 241.
51. *Nifant'eva T.I., Burba P., Fedorova O., Shkinev V.M., Spivakov B.Y.* Ultrafiltration and determination of Zn– and Cu–humic substances complexes stability constants // Talanta. 2001. V. 53. № 6. P. 1127.
52. *Burba P., Aster B., Nifant'eva T., Shkinev V., Spivakov B.Ya.* Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: A concise overview. Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration // Talanta. 1998. V. 45. № 5. P. 977.
53. *Sakuragi T., Sawa S., Sato S., Kozaki T., Mitsugashira T., Hara M., Suzuki Y.* Complexation of americium(III) with humic acid by cation exchange and solvent extraction // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261. № 2. P. 309.
54. *Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А.* Сорбционное поведение ионов стронция в растворах гуминовой кислоты // Радиохимия. 2017. V. 59. № 1. С. 63–70. (*Volkov I.V., Polyakov E.V., Denisov E.I., Ioshin A.A.* Sorption behavior of strontium ions in humic acid solutions // Radiochemistry. 2017. V. 59. P. 70.)

55. *Kautenburger R., Heina C., Sander J.M., Beck H.P.* Influence of metal loading and humic acid functional groups on the complexation behavior of trivalent lanthanides analyzed by CE-ICP-MS // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 816. P. 50.

56. *Liu G., Cai Y.* Studying arsenite–humic acid complexation using size exclusion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Hazard. Mater. 2013. V. 262. P. 1223.

57. *Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G.* High performance size exclusion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry to study the copper and cadmium complexation with humic acids // Molecules. 2019. V. 24. № 17. P. 3201.

58. *Fakour H., Lin T.-F.* Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids // J. Hazard. Mater. 2014. V. 279. P. 569.

59. *Terbouche A., Djebbar S., Benali-Baitich O., Hauchard D.* Complexation study of humic acids extracted from forest and sahara soils with zinc (II) and cadmium (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) and conductimetric methods // Water Air Soil Pollut. 2011. V. 216. P. 679.

60. *Louis Y., Pernet-Coudrier B., Varrault G.* Implications of effluent organic matter and its hydrophilic fraction on zinc(II) complexation in rivers under strong urban pressure: Aromaticity as an inaccurate indicator of DOM–metal binding // Sci. Total Environ. 2014. V. 490. P. 830.

61. *Henrique do Nascimento F., Masini J.C.* Complexation of Hg(II) by humic acid studied by square wave stripping voltammetry at screen-printed gold electrodes // Talanta. 2012. V. 100. P. 57.

62. *Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У.* Влияние кислотно-щелочного равновесия на спектры поглощения гуминовой кислоты в присутствии ионов меди // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 159. (*Lavrik N.L., Mulloev N.U.* Effect of acid–base equilibrium on absorption spectra of humic acid in the presence of copper ions // J. Appl. Spectrosc. 2014. V. 81. P. 158.)

63. *Richard C., Coelho C., Guyot G., Shaloiko L., Trubetskoj O., Trubetskaya O.* Fluorescence properties of the <5 kDa molecular size fractions of a soil humic acid // Geoderma. 2011. V. 163. № 1–2. P. 24.

64. *Gu Y.L., Yin M.X., Zhang H.M., Wang U.Q., Shi J. C.* Study on the binding interaction of chromium(VI) with humic acid using UV–Vis, fluorescence spectroscopy and molecular modeling // Spectrochim. Acta A. 2015. V. 136. P. 1702.

65. *Хунджуа Д.А., Южаков В.И., Корватовский Б.Н., Пащенко В.З., Кулябко Л.С., Кыдралиева Л.А., Пацаева С.В.* Спектроскопическое проявление взаимодействия гуминовых кислот с ионами трехвалентного железа в водном растворе // Вестник МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон. 2018. № 6. С. 55–60. (*Khundzhua D.A., Yuzhakov V.I., Patsaeva S.V., Korvatovskiy B.N., Paschenko V.Z., Kulyabko L.S., Kydralieva K.A.* Spectroscopic manifestation of interaction of humic acids with ferric ions in aqueous solutions // Moscow Univ. Phys. Bull. 2018. V. 73. P. 632.)

66. *Ryan D.K., Weber J.H.* Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid // Anal. Chem. 1982. V. 54. № 6. P. 986–990.

67. *Hernández D., Plaza C., Senesi N., Polo A.* Detection of copper(II) and zinc(II) binding to humic acids from pig slurry and amended soils by fluorescence spectroscopy // Environ. Pollut. 2006. V. 143. № 2. P. 212.

68. *Wu J., Zhang H., He P.J., Shao L.M.* Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis // Water Res. 2011. V. 45. № 4. P. 1711.

69. *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 // Environ. Pollut. 2012. V. 162. P. 63.

70. *Bai H., Jiang Zh., He M., Biying Ye B., Wei Sh.* Relating Cd^{2+} binding by humic acids to molecular weight: A modeling and spectroscopic study // J. Inviron. Sci. 2018. V. 70. P. 154.

71. *Nakashima K., Xing S., Gong Y., Miyajima T.* Characterization of humic acids by two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy // J. Mol. Struct. 2008. V. 883–884. P. 155.

72. *He X.S., Xi B.D., Li X., Pan H.W., An D., Bai S.G., Li D., Cui D.Y.* Fluorescence excitation–emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification // Chemosphere. 2013. V. 93. № 9. P. 2208.

73. *Boguta P., D'Orazio V., Senesi N., Sokołowska Z., Szewczuk-Karpisz K.* Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids // J. Environ. Manag. 2019. V. 245. P. 367.

74. *Stern O., Volmer M.* Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz // Z. Phys. 1919. Bd. 20. S. 183.

75. *Hays M.D., Ryan D.K., Pennell S.* Modified multisite Stern–Volmer equation for the determination of conditional stability constants and ligand concentrations of soil fulvic acid with metal ions // Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 848.

76. *Pompe S., Schmeide K., Bubner M., Geipel G., Heise K.H., Bernhard G., Nitsche H.* Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids // Radiochim. Acta. 2000. V. 88. P. 553.

77. *Nouhi A., Hajjoul H., Redon R., Gagne J.P., Mounier S.* Time-resolved laser fluorescence spectroscopy of organic ligands by europium: Fluorescence quenching and lifetime properties // Spectrochim. Acta A. 2018. V. 193. P. 219.

78. *Sachs S., Brendler V., Geipel G.* Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy // Radiochim. Acta. 2007. V. 95. P. 103.

79. *Jain A., Yadav K., Mohapatra M., Godbole S.V., Tomar B.S.* Spectroscopic investigation on europium complexation with humic acid and its model compounds // Spectrochim. Acta A. 2009. V. 72. P. 1122.

80. *Lukman S., Saito T., Aoyagi N., Kimura T., Nagasaki S.* Speciation of Eu^{3+} bound to humic substances by time-resolved laser fluorescence spectroscopy

(TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 88. P. 199.

81. *Saito T., Aoyagi N., Terashima M.* Europium binding to humic substances extracted from deep underground sedimentary groundwater studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy // J. Nucl. Sci. Technol. 2017. V. 54. № 4. P. 444.
82. *Бамбалов Н.Н.* Осаждение гуминовых веществ из водных и щелочных растворов под воздействием электролитов (обзор) // Химия твердого топлива. 2016. Т. 1. № 1. С. 53. (*Bambalov N.N.* Precipitation of humic substances from aqueous and alkaline solutions under the action of electrolytes: A review // Solid Fuel Chem. 2016. V. 50. P. 51.)
83. *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. (*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 // Geochem Int. 2020. V. 58. № 2. P. 200–211.)
84. *Kimuro Sh., Kirishima A., Kitatsuji Y., Miyakawa K.* Thermodynamic study of the complexation of humic acid by calorimetry // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 132. P. 352.
85. *Cao Yi, Conklin M., Betterton E.* Competitive complexation of trace metals with dissolved humic acid // Environ. Health Perspect. 1995. V. 103 (Suppl. 1). P. 29.
86. *Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V.* Stability constants of metal–humic acid complexes and its role in environmental detoxification // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2000. V. 47. № 2. P. 195.
87. *Dudare D., Klavins M.* Complex-forming properties of peat humic acids from a raised bog profiles // J. Geochem. Explor. 2013. V. 129. P. 18.
88. *Garcia-Mina J.M.* Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost // Org. Geochem. 2006. V. 37. P. 1960.
89. *Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S.E., Hamilton-Taylor J.* Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. № 18. P. 3211.
90. *Marsac R., Banik N.L., Lützenkirchen J., Catrouillet C., Marquardt C.M., Johannesson K.H.* Modeling metal ion-humic substances complexation in highly saline conditions // Appl. Geochem. 2017. V. 79. P. 52.
91. *Fang K., Yuan D., Zhang L., Feng L., Chen Y., Wang Y.* Effect of environmental factors on the complexation of iron and humic acid // J. Environ. Sci. 2015. V. 27. P. 188.
92. *Catrouillet C., Davranche M., Dia A., Bouhnik-Le Coz M., Marsac R., Pourret O., Gruau G.* Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids // Chem. Geol. 2014. V. 372. P. 109.
93. *Xiaoli Ch., Guixiang L., Xin Zh., Yongxia H., Youcai Zh.* Complexion between mercury and humic substances from different landfill stabilization processes and its implication for the environment // J. Hazard. Mater. 2012. V. 209–210. P. 59.
94. *Zhou P., Yan H., Gu B.* Competitive complexation of metal ions with humic substances // Chemosphere. 2005. V. 58. P. 1327.
95. *Choppin G.R., Shanbhag P.M.* Binding of calcium by humic acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 5. P. 921.
96. *Laszak I., Choppin G.R.* Interaction study between Ca^{2+} and humic acids in brine media // Radiochim. Acta. 2001. V. 89. P. 653.
97. *Kirishima A., Tanaka K., Niibori Y., Tochiyama O.* Complex formation of calcium with humic acid and polyacrylic acid // Radiochim. Acta. 2002. V. 90. P. 555.
98. *Paulenová A., Rajec P., Zemberyová M., Sasköiová G., Visacký V.* Strontium and calcium complexation by humic acid // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246. № 3. P. 623.
99. *Paulenová A., Rajec P., Kandrác J., Sasköiová G., Tóthová E., Bartos P. Svec V., Góra R.* The study of americium, yttrium and lead complexation by humic acids of different origin // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246. № 3. P. 617.
100. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П.* О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гуминовыми веществами // Методы и объекты химического анализа. 2009. Т. 4. № 1. С. 73.
101. *González Guadarrama M.J., Armienta Hernández M.A., Rosa A.H.* Aquatic humic substances: Relationship between origin and complexing capacity // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2018. V. 100. P. 627.
102. *Swift R.S.* Sequestration of carbon by soil // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 858.
103. *Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P., Honeyman B.D.* Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids // Radiochim. Acta. 2000. V. 88. P. 345.
104. *Sakuragi T., Sawa S., Sato S., Kozaki T., Hara M., Suzuki Y.* Interaction of americium(III) with humic acid over wide pH region // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 265. P. 349.
105. *Nagao S., Fujitake N., Kodama H. Matsunanga T.* Association of Am with humic substances isolated from river waters with different water quality // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 255. P. 459.
106. *Nagao S., Aoyama M., Watanabe A., Tanaka T.* Complexation of Am with size-fractionated soil humic acids // Colloids Surf. A. 2009. V. 347. P. 239.
107. *Choppin G.R.* Actinide speciation in aquatic systems // Mar. Chem. 2006. V. 99. P. 83.
108. *Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C.* On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants // Radiochim. Acta. 2003. V. 91. P. 513.
109. *Neck V., Kim J.I.* Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides // Radiochim. Acta. 2001. V. 89. P. 1.
110. *Banik N.L., Buda R.A., Burger S., Kratz J.V., Trautmann N.* Speciation and interactions of plutonium with humic substances and kaolinite in aquifer systems // J. Alloys Compd. 2007. V. 444–445. P. 522.

111. *Marsac R., Banik N.L., Marquardt C.M., Kratz J.V.* Stabilization of polynuclear plutonium(IV) species by humic acid // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 131. P. 290.

112. *Bürger S., Banik N.L., R. Buda R.A., Kratz J.V., Kuczewski B., Trautmann N.* Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by UV/Vis spectroscopy, CE-ICP-MS and CE-RIMS // Radiochim. Acta. 2007. V. 95. P. 433.

113. *Shcherbina N.S., Perminova I.V., Kalmykov S.N., Kovalenko A.N., Haire R.G., Novikov A.P.* Redox and complexation interactions of neptunium(V) with quinonoid-enriched humic derivatives // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. № 20. P. 7010.

114. *El-Naggar H.A., Ezz El-Din M.R., Sheha R.R.* Speciation of neptunium migration in under groundwater // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246. P. 493.

115. *Sachs S., Bernhard G.* Influence of humic acids on the actinide migration in the environment: Suitable humic acid model substances and their application in studies with uranium — A review // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 290. P. 17.

116. *Filella M., Hummel W.* Trace element complexation by humic substances: issues related to quality assurance // Accred. Qual. Assur. 2011. V. 16. P. 215.

117. *Reiller P.E., Evans N., Szabo G.* Complexation parameters for the actinides(IV)-humic acid system: A search for consistency and application to laboratory and field observations // Radiochim. Acta. 2008. V. 96. P. 345.

118. *Warwick P., Evans N., Hall A., Walker G., Steigleder E.* Stability constants of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 266. № 2. P. 179.

119. *Moulin V., Tits J., Ouzounian G.* Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions // Radiochim. Acta. 1992. V. 58–59. P. 179.

120. *Pang X.D., Peng A.* Application of rare-earth elements in the agriculture of china and its environmental behavior in soil // J. Soils Sediments. 2001. V. 1. № 2. P. 124.

121. *Dupré B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Bénézeth P., Vervier Ph., Braun J.-J.* Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions // Chem. Geol. 1999. V. 160. № 1–2. P. 63.

122. *Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенок С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г.* Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор) // Химия твердого топлива. 2019. V. 1. P. 3. (*Arbuzov S.I., Finkelman R.B., Il'enok S.S., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Blokhin M.G.* Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of Northern Asia (review) // Solid Fuel Chem. 2019. V. 53. P. 1.)

123. *Wenming D., Hongxia Zh., Meide H., Zuyi T.* Use of the ion exchange method for the determination of stability constants of trivalent metal complexes with humic and fulvic acids — Part I: Eu^{3+} and Am^{3+} complexes in weakly acidic conditions // Appl. Radiat. Isot. 2002. V. 56. № 6. P. 959.

124. *Sonke J.E., Salters V.J.M.* Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 1495.

125. *Luo Y.-R., Byrne R.H.* Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 4. P. 691.

126. *Tang J., Johannesson K.H.* Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 13. P. 2321.

127. *Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 360 с.

128. *Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A.* Rare earth elements complexation with humic acid // Chem. Geol. 2007. V. 243. P. 128.

129. *Stern J.C., Sonke J.E., Salters V.J.M.* A capillary electrophoresis-ICP-MS study of rare earth element complexation by humic acids // Chem. Geol. V. 246. P. 170.

130. *Takahashi Y., Minai Y., Ambe Sh., Makide Y., Ambe F., Tominaga T.* Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique // Sci. Total Environ. 1997. V. 198. № 1. P. 61.

131. *Yamamoto Y., Takahashi Y., Shimizu H.* Interpretation of REE patterns in natural water based on the stability constants // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. (18 Suppl. 1). P. A717.

132. *Pedrot M., Dia A., Davranche M.* Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 345. P. 206.

133. *Pourret O., Martinez R.E.* Modeling lanthanide series binding sites on humic acid // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 330. № 1. P. 45.

134. *Варшал В.А., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Холин Ю.В., Шумская Т.В. Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Корочанцев А.В.* Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов группы платины в черных сланцах // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 6. С. 605. (*Varshal G.M., Velyukhanova T.K., Chkhetiya D.N., Kholin Yu.V., Shumskaya T.V., Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Ya., Korochantsev A.V.* Sorption on humic acids as a basis for the mechanism of primary accumulation of gold and platinum group elements in black shales // Lithol. Miner. Resour. 2000. V. 35. P. 538.)

135. *Dong W., Li W., Tao Z.* Use of the ion exchange method for the determination of stability constants of trivalent metal complexes with humic and fulvic acids II. Tb^{3+}, Yb^{3+} and Gd^{3+} complexes in weakly alkaline conditions // Appl. Radiat. Isot. 2002. V. 56. P. 967.

136. *He E., Lü Ch., He J., Zhao B., Wang J.* Binding characteristics of Cu^{2+} to natural humic acid fractions sequentially extracted from the lake sediments // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23. Article 22667.

137. World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality. 4th edition incorporating the 1st addendum. Geneva: WHO, 2017. 542 p.

138. СанПиН 2.1.3684-21. Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению,

атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2021. 75 с.

139. РД 52.24.643-2002. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. СПб.: Гидрометеоиздат, 2003. 55 с.

140. *Lister S.K., Line M.A.* Potential utilisation of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways // Bioresour. Technol. 2001. V. 79. P. 35.

141. *Lai C.-H., Chen C.-Y., Wei B.-L., Yeh S.-H.* Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid // Water Res. 2002. V. 36. P. 4943.

142. *Koopal L.K., van Riemsdijk W.H., Kinniburgh D.G.* Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 2005.

143. *Seki S., Suzuki A.* Adsorption of heavy metal ions onto insolubilized humic acid // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 171. P. 490.

144. *Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E.* Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances // Water Res. 2003. V. 37. P. 1619.

145. *Pesavento M., Profuma A., Alberti G., Conti F.* Adsorption of lead(II) and copper(II) on activated carbon by complexation with surface functional groups // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480. P. 171.

146. *Liu A., Gonzalez R.D.* Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3902.

147. *Guthrie J.W., Mandal R., Salam M.S.A., Hassan M.N., Murimboh J., Chakrabati C.L., Back M.H., Gregoire D.C.* Kinetic studies of nickel speciation in model solutions of a well-characterized humic acid using the competing ligand exchange method // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480. P. 157.

148. *Baker H., Khalili F.* Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 497. P. 235.

149. *Naceur W.M., Ait Messaoudene N., Aggoun A.* Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay // Desalination. 2003. V. 158. P. 271.

150. *Baker H., Khalili F.* Analysis of the removal of lead(II) from aqueous solutions by adsorption onto insolubilized humic acid: temperature and pH dependence // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 516. P. 179.

151. *Gezici O., Kara H., Ayar A., Topkafa M.* Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 55. P. 132.

152. *Cezikova J., Kozler J., Madronova L., Novak J., Janos P.* Humic acid from coals of the North-Bohemian coal field II. Metal-binding capacity under static conditions // React. Funct. Polym. 2001. V. 47. P. 111.

153. *Ran Y., Fu J., Rate A.W., Gilkes R.J.* Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid // Chem. Geol. 2002. V. 185. P. 33–49.

154. *Kyziol J., Twardowska I., Schmitt-Kopplin Ph.* The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat) // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1974.

155. *Klucakova M., Pekar M.* New model for equilibrium sorption of metal ions on solid humic acids // Colloids Surf. A. 2006. V. 286. P. 126.

156. *Arslan G., Edebali S., Pehlivan E.* Physical and chemical factors affecting the adsorption of Cr(VI) via humic acids extracted from brown coals // Desalination. 2010. V. 255. P. 117.

157. *Çelebi O., Erten H.N.* Adsorption behavior of radionuclides, ^{137}Cs and ^{140}Ba, onto solid humic acid / Survival and Sustainability. Environmental Earth Sciences s.l. / Eds. Gökçekus H., Türker U., LaMoreaux J.W. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 1065.

158. *Yang K., Miao G., Wu W., Lin D., Pan B., Wu F., Xing B.* Sorption of Cu^{2+} on humic acids sequentially extracted from a sediment // Chemosphere. 2015. V. 138. P. 657.

159. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Брюховецкая Л.В., Лырщиков С.Ю., Исмагилов З.Р.* Сорбция катионов меди из водных растворов бурыми углями и гуминовыми кислотами // Химия твердого топлива. 2015. № 5. С. 30. (*Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Yu., Ismagilov Z.R.* Sorption of copper cations from aqueous solutions by brown coals and humic acids // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49. № 5. P. 294.)

160. *Брюховецкая Л.В., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р.* Изучение методом ЭПР сорбции катионов меди нативными и модифицированными гуминовыми кислотами // Кокс и химия. 2016. № 11. С. 26. (*Bryukhovetskaya L.V., Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Ismagilov Z.R.* Sorption of copper cations by native and modified humic acids // Coke and Chemistry. 2016. V. 59. № 11. P. 420.)

161. *Zaki A.A., Ahmad M.I.* Batch and chromatographic removal of Nd^{3+} and Dy^{3+} ions from waste solutions using humic acid // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 4310.

162. *Khalili F.I., Khalifa A., Al-Banna G.* Removal of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid originated from Azraq soil in Jordan // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. P. 1375.

163. *Qi Y., Zhu J., Fu Q., Hu H., Rong X., Huang Q.* Characterization and Cu sorption properties of humic acid from the decomposition of rice straw // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 23744.

164. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р.* Изучение сорбции катионов марганца модифицированными гуминовыми кислотами бурых углей // Кокс и химия. 2017. № 11. С. 43. (*Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R.* Sorption of manganese cations by modified humic acids from lignite // Coke and Chemistry. 2017. V. 60. № 11. P. 433.)

165. *Wei L., Li J., Xue M., Wang Sh., Li Q., Qin K., Jiang J., Ding J., Zhao Q.* Adsorption behaviors of Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cd^{2+} onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms // Bioresour. Technol. 2019. V. 291. Article 121868.

166. *Лодыгин Е.Д.* Сорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} гуминовыми кислотами тундровой торфяно-глеевой почвы // Почвоведение. 2019. № 7. С.817. (*Lodygin E.D.* Sorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by humic acids of tundra peat gley soils (histic reductaquic cryosols) // Eurasian Soil Sci. 2019. V. 52. № 7. P. 769.)

167. *Gezici O., Kara H., Ersoz M., Abali Y.* The sorption behavior of a nickel-insolubilized humic acid system in a column arrangement // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 292. P. 381.

168. *El-Eswed B., Khalili F.* Adsorption of Cu(II) and Ni(II) on solid humic acid from the Azraq area, Jordan // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 299. № 2. P. 497.

169. *Lemarchand E., Schott J., Gaillardet J.* Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. № 14. P. 3519.

170. *Zhang J., Yin H., Chen L., Liu F., Chen H.* The role of different functional groups in a novel adsorption-complexation-reduction multi-step kinetic model for hexavalent chromium retention by undissolved humic acid // Environ. Pollut. 2018. V. 237. P. 740.

171. *Pilarski J., Waller P., Pickering W.* Sorption of antimony species by humic acid // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 84. P. 51.

172. *Kamei-Ishikawa N., Tagami K., Uchida S.* Sorption kinetics of selenium on humic acid // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 274. № 3. P. 555.

173. *Chen L., Zhu Y., Luo H., Yang J.* Characteristic of adsorption, desorption, and co-transport of vanadium on humic acid colloid // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2020. V. 190. Article 110087.

174. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Брюховецкая Л.В., Лырщиков С.Ю., Исмагилов З.Р.* Сорбция катионов кобальта гуминовыми кислотами // Кокс и химия. 2018. № 7. С.35. (*Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Yu., Ismagilov Z.R.* Sorption of cobalt cations by humic acids // Coke and Chemistry. 2018. V. 61. № 7. P. 35.)

175. *Ghabbour E.A., Shaker M., El-Toukhy A., Abid I.M., Davies G.* Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil derived humic acid. 2. Binding of Mn(II), $Co(NH_3)^{3+}_{aq}$ and Hg(II) // Chemosphere. 2006. V. 64. P. 826.

176. *Madronová L., Kozler J., Čežíková J. Novak J., Janos P.* Humic acids from coal of the North-Bohemia coal field III. Metal-binding properties of humic acids – measurements in a column arrangement // React. Funct. Polym. 2001. V. 47. P. 119.

177. *Martyniuk H., Wieckowska J.* Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals // Fuel Process. Technol. 2003. V. 84. P. 23.

178. *Fukushima M., Miura A., Sasaki M., Izumo K.* Effect of an allophanic soil on humification reactions between catechol and glycine: Spectroscopic investigations of reaction products // J. Mol. Struct. 2009. V. 917. P. 142.

179. *Zhang Y., Yue D., Lu X., Zhao K., Ma H.* Role of ferric oxide in abiotic humification enhancement of organic matter // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2017. V. 19. P. 585.

180. *Yang T., Hodson M.E.* Investigating the use of synthetic humic-like acid as a soil washing treatment for metal contaminated soil // Sci. Total Environ. 2019. V. 647. P. 290.

181. *Yang T., Hodson M.E.* Investigating the potential of synthetic humic-like acid to remove metal ions from contaminated water // Sci. Total Environ. 2018. V. 635. P. 1036.

182. *Liu S., Liu Y., Pan B., He Y., Li B., Zhou D., Xiao Y., Qiu H., Vijver M.G., Peijnenburg W.J.G.M.* The promoted dissolution of copper oxide nanoparticles by dissolved humic acid: Copper complexation over particle dispersion // Chemosphere. 2020. V. 245. Article 125612.

183. *Zhang D., Chen H., Xia J., Nie Zh., Fan X., Liu H., Zheng L., Zhang L., Yang H.* Humic acid promotes arsenopyrite bio-oxidation and arsenic immobilization // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384. Article 121359.

184. *Kirishima A., Ohnishi T., Sato N., Tochiyama O.* Simplified modeling of the complexation of humic substance for equilibrium calculations // J. Nucl. Sci. Technol. 2010. V. 47. № 11. P. 1044.

185. *Glaus M.A., Hummel W., Van Loon L.R.* Equilibrium dialysis-ligand exchange: Adaptation of the method for determination of conditional stability constants of radionuclide-fulvic acid complexes // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 303. P. 321.