

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ С ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ГЛЕЕПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

© 2015 г. М. И. Дину

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

e-mail: marinadinu@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.09.2013 г.

Принята к печати 08.11.2013 г.

Рассматривается комплексобразование ионов металлов с гумусовыми веществами почв. Спектрометрически оценены функциональные особенности гумусовых веществ, выделенных из глееподзолистых почв. Экспериментально определены условные константы устойчивости комплексов металлов с гумусовыми веществами для следующих ионов: Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III). Представлены ряды активности металлов по их сродству к гумусовым веществам выбранных почв. Проведена проверка полученных условных констант устойчивости комплексов с помощью модельных экспериментов. Показано, что ионы железа и алюминия обладают более высокими условными константами устойчивости комплексов в отличие от ионов щелочноземельных металлов, свинца, меди, цинка.

Ключевые слова: гумусовые вещества, ионы металлов, комплексобразование, функциональные группы, электрохимические методы анализа, ряды активности металлов.

DOI: 10.7868/S001675251503005X

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразование ионов металлов с гумусовыми веществами (ГВ) – актуальная задача геохимии (Варшал, 1994; Линник, 1986; Моисеенко и др., 2006; Моисеенко и др., 1996; Karavoltzos, 2013). Металлы в зависимости от формы нахождения в природных объектах обладают разной степенью токсичности. Особенно опасными считаются ионные формы большинства металлов (Варшал, 1994; Линник, 1986; Моисеенко и др., 2006); токсичность же комплексов с анионами органической природы снижается (Моисеенко, и др. 2006; Karavoltzos, 2013). Важнейшие органические анионы почв и вод – это гумусовые вещества (ГВ), которые благодаря специфическому строению обладают прекрасными макролигандными свойствами и вносят существенный вклад в инактивацию большинства металлов (Варшал, 1994; Перельман, 1989; Орлов и др., 1996; Перминова и Данченко, 1994; Ковалевский, 1998, 2000).

На комплексообразующие свойства гумусовых веществ оказывает влияние множество факторов: структурные (функциональные) особенности; мезомерные и индуктивные эффекты внутри макромолекул; кислотно-основные характеристики, молекулярно-массовое распределение; соотношение между фульвокислотами (ФК) и гуминовыми кис-

лотами (ГК); общие физико-химические параметры системы и т.д. (Варшал, 1994; Линник, 1986; Ковалевский, 2000; Kreller and Schlautman, 2013; Ozdoba et al., 2001; Sachs et al.). Зачастую каждый из указанных аспектов изучается обособленно от других и комплексные исследования процессов связывания с металлами не проводятся, что не дает возможности выявить зависимость степени связывания ГВ с металлами от рассматриваемых факторов.

Целью настоящей работы являлось исследование комплексообразования большого числа ионов металлов, которые наиболее распространены в природных объектах, с гумусовыми веществами, выделенными из почв глееподзолов Кольского полуострова. Для этого было проведено:

1. Исследование структурных особенностей гумусовых веществ и их фракций.
2. Определение условных констант устойчивости комплексов металлов с ГВ и их фракциями.
3. Проверка полученных констант с помощью модельных экспериментов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

За годы изучения ГВ принято единое типовое строение макромолекул: конденсированные ароматические и углеводородные ядра и связанные с

ними боковые цепочки алифатических углеводов (Варшал, 1994; Орлов и др., 1996; Ковалевский, 2000; Feller and Brossard). Исследовали структуру гуминовых и фульвокислот (ГФК) различными физико-химическими методами, позволяющими объяснить или прогнозировать взаимодействие металлов с органическими веществами гумусовой природы. Например, ЯМР-спектроскопией определено содержание элементов в ГК различных почв (Перминова и Данченко, 1994; Ковалевский, 1998; Vandembroucke, 2003). Из этих работ следует, что в ГК содержится кислорода от 30 до 40%, азота и серы – на порядок ниже. Количество основных элементов в ГК различных почв неодинаковы, что может означать доминирование различных функциональных групп в них. Установлено большее количество щелочерастворимой фракции ГК в водах территории черноземов, по сравнению с водами территории подзолистых почв (Орлов и др., 1996; Ковалевский, 2000; Минькика и др., 2008). Это может означать больший вклад указанных кислот в образование комплексов с ионами металлов. Из работ (Варшал, 1994; Орлов и др., 1996; Ковалевский, 2000), можно заключить, что соотношение С : О : N в ГВ вод и почв практически идентично, что обусловлено естественным процессом выщелачивания ГВ из почв в природные воды.

Многие авторы (Орлов, 1996; Перминова и др., 1994; Заварзина и др., 2008; Данченко, 1997) при изучении структур ГВ использовали ИК-спектроскопические методы анализа. В работе (Ковалевский, 1998) рассмотрены спектральные характеристики гумусовых кислот различных природных зон. Указано, что максимальное содержание карбоксильных ($-\text{COOH}$) групп приходится на ФК дерново-подзолистых почв. Согласно данным авторов ароматичность фракций ГФК изменяется в ряду:

ГК чернозем > ГК почв лесов >
> ГК природных вод > ФК почв.

Из литературы (Орлов и др., 1996; Leenheer, 2012) известно, что в ИК-спектрах ГВ различных типов почв проявляются полосы, отвечающие за кислородсодержащие фрагменты (3600 см^{-1}). Но, все же содержатся специфические, характерные для той или иной природной зоны спектральные полосы, что может означать наличие определенных функциональных групп (Орлов и др., 1996; Заварзина и др., 2008). Исследования (Leenheer and Stoue, 2012; Рязанов, 2001) показывают различия в спектрах ФК в зависимости от типа почв, характерные для определенной природной зоны: ФК подзолистого горизонта наиболее обогащены карбоксильными группами, лучше растворяются в воде и образуют комплексы с катионами металлов. Относительное уменьшение карбоксильных групп и рост фенольных фрагментов при переходе от органических горизонтов к минеральным можно объ-

яснить микробиологической деструкцией молекул ФК и отщеплением карбоксильных групп.

Не менее важным для понимания химизма гумусовых соединений является потенциометрическое исследование кислотно-основных свойств и определение константы кислотности по 3–5 ступеням для ФК и ГФК (Варшал, 1994; Орлов и др., 1996; Рязанов и др., 2001; Горичев, 2001). Согласно экспериментальным результатам авторов значения варьировались от 10^{-2} до 10^{-7} ; это указывает на их достаточную химическую активность. Были выявлены сезонные изменения констант кислотности для ФК (Варшал, 1994; Рязанов, 2001), которые объясняются внутримолекулярными превращениями соединений и изменением их молекулярных масс, что может влиять на степени связывания металлов с органическими веществами.

Многочисленные исследования структурных особенностей гумусовых веществ и их фракций (Варшал, 1994; Орлов и др., 1996; Перминова и др., 1994; Ozdoba et al., 2001; Рязанов и др., 2001; Garcia-Mina, 2004) как высокомолекулярных природных полимеров неоднородного состава позволили установить основные координационные центры, способные связывать ионы металлов с помощью:

1) атома кислорода (кислородсодержащие группы),

2) атома азота (фрагменты $-\text{NH}$, амидные группы, пиридиновые, пуриновые структуры),

3) серосодержащих фрагментов (сероорганические функциональные группы: $(\text{R})_n\text{S}$, $(\text{R})_n\text{SO}$, R-SH), которые являются лигандами с достаточно хорошими комплексообразующими свойствами для таких ионов металлов как Cu(I) , Pb(II) , Au(I) .

Кроме функциональных особенностей и кислотно-основных характеристик на комплексообразующие свойства гумусовых веществ влияют также молекулярные массы компонентов. В ряде работ (Варшал, 1994; Орлов и др., 1996; Leenheer, 2012; Paolid et al., 1997; Смоляков и Белеванцев, 1999) дается характеристика молекулярно-массового распределения и описываются кардинально противоположные результаты. Это можно объяснить разными условиями пробоподготовки почвенных вытяжек и исследованием определенных подтипов ГВ и фракций – ФК и ГК (Варшал, 1994; Garcia-Mina, 2004). Большое внимание авторы уделяют условиям образования ГВ, ФК и ГК – их массовым концентрациям и pH, от которых в большей степени зависят процессы ассоциации и, следовательно, величины молекулярных масс. Рассматривается распределение гуминовых и фульво-кислот на сепедексах ВЖХ по молекулярным массам (Варшал, 1994; Перминова, 1994). Согласно этим данным в интервале pH 2–4 в растворах преобладают мономерные формы с молекулярной массой около 300 Да; уже при pH 5 доля мономерных форм уменьшается до 40%, а при pH 8 в растворе преобладают

ассоциаты с массой 10000–22000 Да. В течение года происходит сезонное изменение молекулярных масс ФК; разница составляет от 200 до 1 млн Да. Можно предположить, что разные соотношения компонентов, характеризующихся разными молекулярными массами, значительно влияют на степень образования комплексов. При формировании координационного соединения важно определить условную константу устойчивости всей системы компонентов ГВ или их фракций. Для этого необходима информация о средней молекулярной массе.

Среднечисловые молекулярные массы (M_w) (Орлов и др., 1996; Перминова и др., 1994) гумусовых веществ определяют методами осмометрии, эбуллиоскопии; M_w для гумусовых веществ находятся диапазоне от 700–20000 Да, но в связи с высокой чувствительностью методов к низкомолекулярным фракциям полученные данные возможно занижены.

Методами центрифугирования и светорассеивания определены средневесовые молекулярные массы, отражающие так называемый средний вес ГВ (до 80000 г/моль) (Орлов и др., 1996). ГВ и фракции с разной молекулярной массой по-разному вступают в реакции комплексообразования, что обуславливает различия в условных константах устойчивости комплексов. Но информация о комплексообразовании каждого отдельного компонента гумусовых веществ с определенной молекулярной массой лишь частично отражает процессы в системе компонентов с разными молекулярными массами; поэтому важно как исследование молекулярно-массового распределения органических веществ гумусовой природы, так и определение средних значений молекулярных масс.

Анализ литературных данных, посвященных физико-химическим методам определения условных констант устойчивости комплексов металлов с ГВ позволил проанализировать наиболее распространенные из них (Линник, 1986; Benes et al., 1976; Bender, 1970; Benes, 1975; Koljonen, 1975; Allen, 1982; Schuman, 2011).

Различными методами хроматографии можно определять константы устойчивости комплексов в основном для концентраций металлов не ниже 1 мг/л; при этом использование разных колонок и подвижных фаз обуславливает значительные отличия в константах для одного и того же образца (Линник, 1986; Bassini and Sutter, 1979).

Электрохимические методы, такие как вольтамперометрия (ВА) и ионометрия достаточно часто применяют для анализа систем металл–гумусовое вещество (Батлер, 1973; Инцеди, 1979; Шлефер, 1969; Маррел и др., 1980; Выдра, 1980; Buffle, 1977; Buffle and Greter, 1979). Метод вольтамперометрии благодаря возможности работать с низкими концентрациями (мкМ) позволяет приблизиться к

природным фоновым концентрациям ионов металлов. Согласно литературным источникам, этот метод более всего применяют к ограниченному количеству ионов металлов – Pb(II), Cd(II), Cu(II), а лигандами в реакциях служат ФК вод и почв. Зачастую в научных статьях не уточнялись типы почв, способ выделения гумусовых веществ и концентрации компонентов, участвующих в реакциях, что усложняет применение данных для сравнения с другими условными константами устойчивости. По этой причине константы устойчивости комплексов для одного и того же металла и различных лигандов (типы ФК или ГВ) могут отличаться на несколько порядков (табл. 1). Потенциометрическим титрованием (прямым и обратным) определяют условные константы устойчивости комплексов ионов Ca(II), Mg(II), Sr(II), Ni(II), Co(II) с ФК почв. Указанный метод не обладает таким низким пределом обнаружения, как метод ВА, при этом возможно определение констант устойчивости комплексов с достаточной селективностью и исследовать процессы для ионы таких металлов, соединения которых являются практически полностью электрохимически не активными – это Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III). С помощью потенциометрического титрования из-за высоких концентраций ионов металлов исследуются комплексы со стехиометрией 1 : 1, что актуально для комплексообразования таких металлов, как кальций, магний, стронций. Для ионов металлов, образующих гидроксокомплексы (Fe(III), Al(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II), и т.д.) применяют обратное потенциометрическое титрование с учетом протекания параллельной реакции. Использование ионселективных электродов для определения констант устойчивости комплексов металлов (метод ионометрии) с фракциями ГВ описано в работах многих ученых в виде как прямой ионометрии, так и в виде ионометрического титрования (Инцеди, 1979; Шлефер, 1969; Маррел и др., 1980; Выдра, 1980; Buffle, 1977). Исследовано комплексообразование ионов Ca(II), Mg(II), Cu(II), Cd(II) с ФК почв и вод. Пределы обнаружения ионов металлов ионометрией не такие низкие, как для вольтамперометрии, тем не менее, благодаря возможности селективного измерения концентраций ионов металлов изучено комплексообразование ионов Ca(II), Mg(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) с ГВ и фракциями.

Рассмотренные выше литературные данные позволяют сделать вывод, что для изучения процессов комплексообразования металлов с гумусовыми веществами необходимы дополнительные данные о качественных особенностях лигандов и для их достоверности необходимо применение разных аналитических методов.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов (рК) гумусовых веществ с ионами металлов (Варшал, 1994; Линник, Набиванец, 1986; Bassini, Sutter, 1979)

Ион металла	Лиганд	рК	рН	Метод определения
Ca(II)	ФК	3	5	рН-потенциометрия
	ФК	3	5	Ионнообменная хроматография
	ФК	3	8	Гель-хроматография
Mg(II)	ФК	2	5	Ионнообменная хроматография
	ФК	3	8	Гель-хроматография
Fe(II)	ФК	4	5	Ионнообменная хроматография
Fe(III)	ФК	7	5	Растворимость
	ФК	7	5	Гель-хроматография
Mn(II)	ФК	3	5	Ионнообменная хроматография
	ФК	4	8	Гель-хроматография
Cu(II)	ФК	8	5	Ионнообменная хроматография
	ФК	7	8	Гель-хроматография
	ГК	8	8	Гель-хроматография
	ГК	7	7	Вольтамперометрия
Zn(II)	ФК	2	7.5	Ионнообменная хроматография
	ФК	4	5	Гель-хроматография
	ФК	3	8	Ион-селективный электрод
Ni(II)	ФК	7	4–5	Ионнообменная хроматография
	ФК	4	8	Гель-хроматография
	ФК	4	4–5	Ион-селективный электрод
Co(II)	ФК	4	5	Ионнообменная хроматография
	ФК	4	8	Гель-хроматография
	ФК	3	5	Ионнообменная хроматография
Pb(II)	ФК	6	5	Ионнообменная хроматография
Cd(II)	ФК	4	8	Гель-хроматография

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приборы: рефрактометр ИРФ-454Б2М, ультрацентрифуга Allegra 64R, ИК-спектрометр NicoletTM380, ЯМР-спектрометр JEOL, рН-метр ЭЛИТ, вольтамперметр ТомьАналит ТА-4.

В работе исследованы гумусовые вещества распространенных почв: зоны северной тайги – глееподзолистые почвы (Полярнозороенский район Кольского полуострова) и ионы следующих металлов: Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III).

1. Выделяли пробы выщелачиванием ГВ из почв (Орлов и др., 1996) и последовательным разделением на фракции.

2. Структурные особенности почвенных кислот исследованы ИК- и ЯМР-спектрометрически.

Подготовку к анализу гумусовых веществ и фракций проводили в эксикаторе над серной кислотой в течение не менее 3 мес.; стабильность пробы определяли по сходству ИК-спектрограмм одного и того же образца, полученных на приборе с разностью в 2–3 дня. Навеску образца (не более 0.0003 г) определяли взвешиванием оставшейся части пробы, которая не участвовала в анализе.

3. Потенциометрическое определение и расчет констант кислотности проведены на основе работ (Инцеди, 1979; Шлефер, 1969; Горичев, 2001). Для этого пробы ГВ, ГК-ГимК и ФК в присутствии сильного электролита (KCl, 1 М) титровали раствором 0.1 М кислоты и 0.1 М щелочи, соответственно, в зависимости от рН пробы. Измерены спектры ГВ и их фракций (2×10^{-4} М), спектры смесей ГВ и фрак-

Табл. 2. Концентрации ионов металлов, используемые для определения констант устойчивости комплексов металлов с ГВ

Ион металла	Концентрации ионов металлов, мМ		
	вольтамперометрия	ионометрия, ионометрическое титрование	потенциометрическое титрование
Zn(II)	5×10^{-3} ; 5×10^{-2}	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-2}	—
Cu(II)	1×10^{-3} ; 6×10^{-3} ; 1×10^{-2}	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-1}	—
Pb(II)	2×10^{-3} ; 2×10^{-2}	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-1}	—
Cd(II)	5×10^{-3} ; 5×10^{-2}	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-1}	—
Mn(II)	5×10^{-2}	—	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Cr(III)	3×10^{-2} ; 5×10^{-2}	—	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Ni(II)	2×10^{-3} ; 2×10^{-2}	—	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Co(II)	3×10^{-3} ; 3×10^{-2}	—	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Fe(III)	3×10^{-3} ; 3×10^{-2}	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-1}	—
Al(III)	—	—	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Ca(II)	—	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-1}	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Mg(II)	—	5×10^{-3} ; 5×10^{-2} ; 5×10^{-1}	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}
Sr(II)	—	—	5×10^{-2} ; 5×10^{-1}

ций с солями металлов ($C_{\text{соли металла}} = 2 \times 10^{-4}$ М) и спектры неорганических солей металлов.

4. Перманганатная окисляемость (ПО) водных растворов гумусовых веществ определена на основе методики, указанной в международном стандарте ИСО 846 (<http://processes.open-mechanics.com/articles/19.pdf>).

5. Молекулярные массы гумусовых веществ и их фракций определены методом седиментационного равновесия (Орлов, 1996). В 10 растворах ГВ с концентрациями от 2 до 20 мг О/л и в 5 растворах фракций ФК или ГК-ГимК с условными концентрациями от 2 до 10 мг О/л определяли показатели преломления света. Аликвоты растворов помещали в центрифугу и центрифугировали в течение 150 с. Далее измеряли показатели преломления света проб через 24; 48; 96; 144; 192 ч. Молекулярные массы полимеров определяли согласно равновесному распределению вещества по длине кюветы.

Парциальный объем полимера (необходимый для расчета молекулярных масс) определен с помощью стеклянного пикнометра объемом по методике (Орлов, 1996).

6. Определяли константы устойчивости комплексов металлов с ГВ и фракциями электрохимическими методами анализа (Выдра, 1980; Buffle, 1977). Концентрации ГВ (табл. 2) варьировали от 1×10^{-3} до 3×10^{-2} мМ для всех применяемых методов, что соответствует величинам ПО, распространенным в природных водах. Концентрации ФК и ГК-ГимК варьировали от 1×10^{-3} до 0.3×10^{-2} мМ.

Концентрации ионов металлов, применяемые для вольтамперометрии, составляли 1×10^{-3} до $5 \times$

$\times 10^{-2}$ мМ. В ионометрии использовали концентрации, равные 5×10^{-3} мМ (как и в методе вольтамперометрии), а также 5×10^{-1} мМ и 5 мМ для ионов Са(II), Mg(II). При потенциометрическом и ионометрическом титрованиях количества ГВ составляли от 1×10^{-2} до 3×10^{-2} мМ.

7. Для проверки полученных констант устойчивости комплексов проведены модельные эксперименты: созданы системы, содержащие ионы одного металла и ГВ или фракции; системы, содержащие катионы металлов и ГВ или фракции. Концентрации свободных (несвязанных в комплексы) форм металлов определены методами вольтамперометрии и ионометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные особенности гумусовых веществ. Изучение гумусовых веществ и их фракций методами ИК-спектроскопии показало преобладание кислородсодержащих групп и в меньшей степени углеводородных фрагментов в структурах образцов. На основании ИК-спектров ГВ можно сказать, что содержание НО-групп достаточно велико — область спектра $3600-3300$ см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями гидроксогрупп представлена для ГВ глееподзолистых почв полосами высокой интенсивности, близко расположенными друг к другу. Напротив, содержание =С—Н— ароматических малозамещенных соединений невысокое — область 3000 см⁻¹, которая отвечает за колебание указанных групп, слабо проявляется для проб ГВ, что может означать сильное замещение ароматических колец. Для гумусовых веществ глее-

подзолистых почв выявлено также достаточно низкое содержание $-\text{CH}_3$ и $=\text{CH}_2$ групп – область $2960\text{--}2840\text{ см}^{-1}$ характеризуется узким набором полос средней интенсивности. В области $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ проявляются сильные полосы поглощения, отвечающие за карбонильные группы ($=\text{C}=\text{O}$) в карбоновых кислотах, кетонах, альдегидах – это указывает на их значительное количество в образце. Область поглощения $1690\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, характерная для амидных группировок, проявляется для ГВ почв зоны северной тайги узким набором полос высокой интенсивности, что может означать высокую концентрацию амидных фрагментов, находящихся в одинаковом мезо-положении в структуре гумусовых кислот. В области около 1100 см^{-1} , проявляются полосы средней интенсивности, отвечающие за колебания спиртовых фрагментов ГВ в основном первичные спиртовые группы – около 1115 см^{-1} .

Исследования фракций гумусовых веществ позволили выявить функциональные группы, которые не проявляются в спектрах ГВ из-за наложения полос и снижения чувствительности измерения.

Структурные особенности ФК глееподзолистых почв. Согласно результатам ИК-спектроскопии, ФК характеризуются большим разнообразием кислородсодержащих и азотсодержащих групп в отличие от ГВ. В пределах $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ выявлено меньшее количество групп $-\text{OH}$, отвечающих за межмолекулярные связи, но проявляются полосы спектра, отвечающие за наличие групп $\text{NH}-$, которые в пробах ГВ выявлены не были. Полосы, отвечающие за колебания углеводородных алифатических и ароматических фрагментов (2960 и 2840 см^{-1}), проявляются более широким спектром в отличие от ГВ. Полосы в области 1610 см^{-1} , характерные для карбонильных фрагментов, и в области 1510 см^{-1} , характерные для ароматических $\text{C}=\text{C}$ связей, представлены более широким спектром. Проявляются полосы слабой интенсивности, характерные для углеводородных компонентов алифатического ряда (1440 см^{-1}). Выявлены полосы третичных амидов (1320 см^{-1}) и наличие спиртовых фрагментов первичных, третичных, вторичных спиртов (1100^{-1} и 150 см^{-1}), спектры которых слабо отражались в пробах ГВ глееподзолистых почв.

Можно сделать вывод, что ФК глееподзолистых почв представлены кислородными фрагментами в большей степени за счет присутствия карбонильных и спиртовых фрагментов; азотсодержащими фрагментами, за счет присутствия групп $-\text{NH}_n$ и амидных фрагментов, также содержат углеводородные группы ароматического и алифатического ряда.

Структурные особенности ГК-ГимК глееподзолистых почв. Исследования фракции ГК-ГимК показали, что количество кислородсодержащих фраг-

ментов области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ меньше, чем для ФК. Более широкой областью спектра представлены азотсодержащие фрагменты (3200 см^{-1}). Полосами с достаточно высокой интенсивностью характеризуется спектр в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ за счет колебаний углеводородных фрагментов алифатического и ароматического характера. Полосы спектра в областях 1610 и 1510 см^{-1} указывают на вклад ароматических фрагментов в структуру фракции. Проявляются карбоксильные группы карбоновых кислот (1230 см^{-1}) и спиртовые группы (около 1100 см^{-1}).

Выявлено, что ГК-ГимК характеризуются большим содержанием ароматических и азотсодержащих фрагментов; кислородсодержащие группы представлены HO- группами, а также карбоксильными и спиртовыми.

Кислотно-основные характеристики. Исходя из данных потенциометрического титрования гумусовых веществ зоны северной тайги можно говорить о диссоциации по четырем ступеням с константами равными от 10^{-3} до 10^{-6} , соответственно. Согласно расчетам изучаемые вещества характеризуются как достаточно сильные кислоты, способные диссоциировать за счет наличия кислородсодержащих группировок (спиртовых, карбоксильных и др.) и в меньшей степени азотсодержащих групп (аминоводородных, амидных фрагментов).

Для фульвокислот этой зоны как компонентов ГВ заметны достаточные отличия между первыми двумя константами и третьей и четвертой константами. По первым двум степеням диссоциации константы соответственно равны 10^{-3} и 10^{-9} , в то время как третья и четвертая константы кислотности – 10^{-12} и 10^{-15} . Полученные константы кислотности ФК сопоставимы с рассчитанными ранее значениями в работе (Г.М. Варшал, 1994) для ФК, выделенных из воды реки Москвы: константы диссоциации по первой ступени варьируют в пределах 10^{-1} и 10^{-3} . Достаточно высокие значения констант диссоциации, сопоставимые с константами ГВ той же зоны, обусловлены присутствием кислородсодержащих группировок, характерных для фракции ФК. Смесь гуминовых и гиматомелановых кислот отличается более низкими константами диссоциации, чем ГВ и ФК данной фракции, что можно объяснить меньшим содержанием кислородсодержащих группировок и диссоциацией за счет аминогрупп. Тем не менее, константа кислотности 10^{-5} по первой ступени и 10^{-10} по второй ступени характеризуют данные фракции как кислоты средней силы.

Сродство металлов к гумусовым веществам. Анализ литературных данных и результаты ИК-спектроскопии ГВ и их составляющих выявил присутствие в них ограниченного числа функциональных групп. Это – кислородсодержащие ($-\text{OH}$,

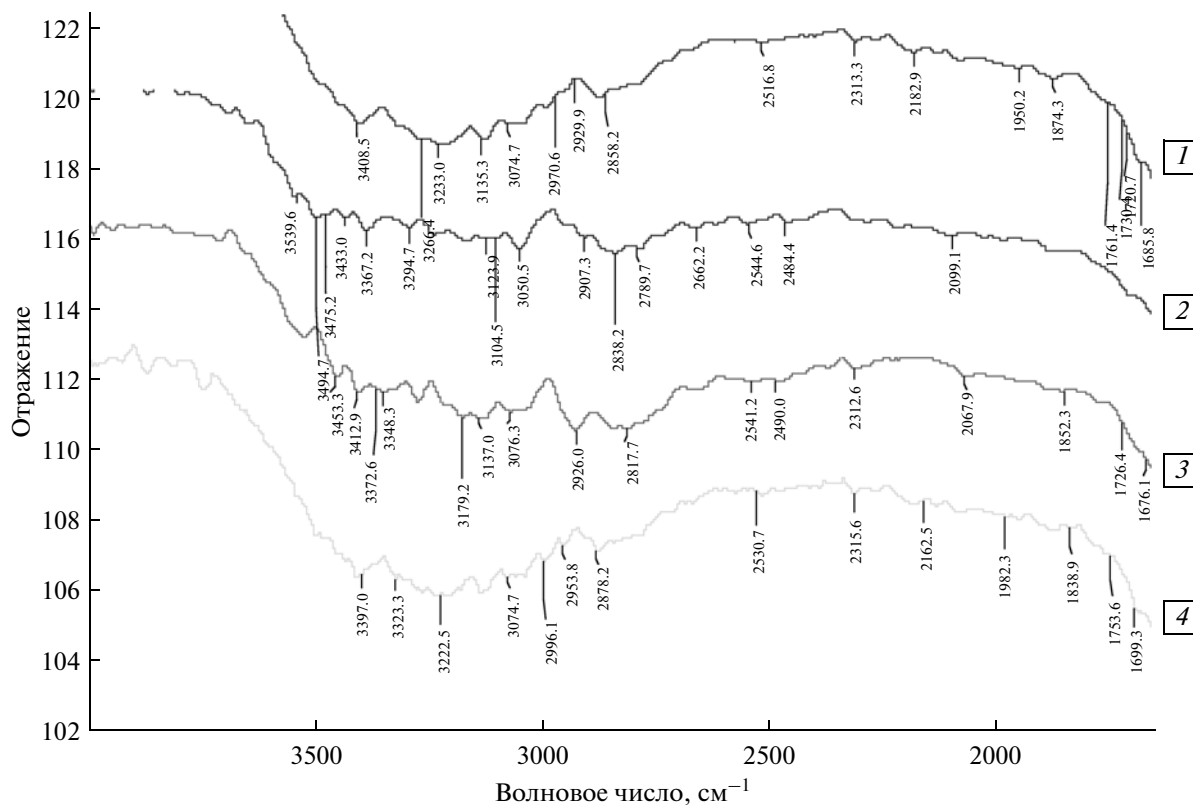


Рис. 1. ИК-спектр солей металлов с ФК (3600–1800 см⁻¹)

1. ФК глееподзолистых почв
2. ФК-Al(III)
3. ФК-Cu(II)
4. ФК-Cr(III).

=C=O, =RC-OH, -C(O)OH), азотсодержащие (=NH, амиды), углеводородные (алифатические предельные -CH₃ и непредельные =CH₂, а также ароматические =(R)_nCH). Большое влияние оказывает положение функциональной группы в структуре ГВ, расположение других заместителей и их влияние. Так как инструментально определить структуру ГВ практически невозможно, особенно важно изучить сродство ионов металлов к ГВ или фракциям определенных почв и попытаться объяснить полученные результаты с точки зрения существующих теорий. На рис. 1 и 2 в качестве примера отражены спектры солей ФК глееподзолистых почв с ионами металлов - Al(III), Cu(II), Cr(III). При добавлении соли Al(III) - жесткой кислоты Пирсона - выявлена сильная поляризация полос (1700 см⁻¹), отвечающих за карбонилсодержащие группы, особенно =C=O в карбонильных фрагментах, карбоксильных фрагментах.

Возникают дополнительные полосы, которые можно отнести к карбоксилатным и карбонилатным солям (область около 1400 см⁻¹). Проявляются полосы (2600 см⁻¹), характерные для связи "N-металл". Добавление соли Cu(II) - более мягкой кис-

лоты Пирсона изменяет спектр по-другому. Выявлены меньшая поляризация кислородсодержащих групп (1700 см⁻¹), более широкая область спектра, отвечающая за связь "N-металл", а также появление полос, отвечающих за связь "C-Металл" и "S-Металл" (около 900 см⁻¹). Ионы Cr(III) как представители ионов металлов, обладающих низким сродством к ГВ (наравне с ионами Mn(II)), практически не изменяют спектр исходной ФК. Выявлена слабая поляризация полос, отвечающих за присутствие кислород- и азотсодержащих фрагментов.

Спектры солей остальных металлов с различными пробами ГВ и фракций характеризуются схожей моделью поляризации полос. Для солей Fe(III) выявлена сильная поляризация в областях 1700 см⁻¹ и 1100 см⁻¹, отвечающих за карбоксильные и карбонильные центры. Соли Ca(II), Mg(II), Sr(II) слабо изменяют спектры ГВ и фракций, как было рассмотрено на примере солей Cr(III). В основном, за счет поляризации кислородсодержащих фрагментов (карбоксильных групп и гидроксогрупп).

Соли Zn(II) и Pb(II) изменяют спектрограммы приблизительно также, как и ионы Cu(II): значи-

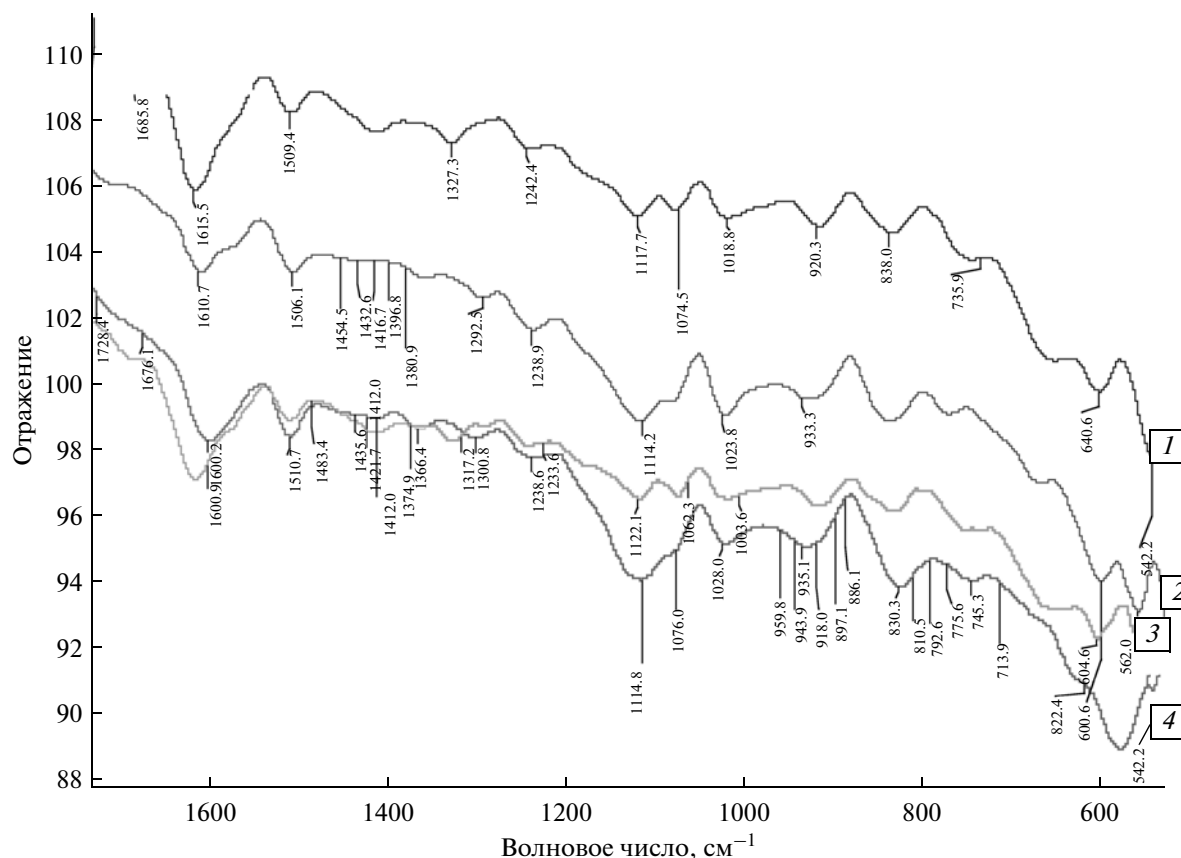


Рис. 2. ИК-спектр солей металлов с ФК (1800–500 см⁻¹)

1. ФК глееподзолистых почв
2. ФК-Al(III)
3. ФК-Cr(III)
4. ФК-Cu(II).

тельно поляризуются полосы карбонильных и карбоксильных фрагментов, спиртовые компоненты (особенно первичные спиртовые фрагменты), азотсодержащие компоненты, в меньшей степени серо- и углеродсодержащие группы. Добавление солей Cd(II) способствует поляризации преимущественно полос, отвечающих за карбоксильные фрагменты. Ni(II) и Co(II) образуют соединения, в основном, с помощью карбоксильных фрагментов и гидроксогрупп.

Согласно полученным данным можно схематически представить протекающие процессы комплексообразования с помощью определенных функциональных групп. Как отражено на рис. 3, Fe(III) образует комплексы через карбонильные и карбоксильные группы ГВ. Для ионов щелочноземельных металлов характерно образование связей преимущественно через карбоксильные группы. Ионы Cu(II) как пример более мягкой кислоты Пирсона образуют соли с атомами кислорода, азота, серы и углерода. Ni(II) и Co(II) характеризуются

средством к спиртовым фрагментам, карбоксильным и азотсодержащим группам.

По результатам качественного спектроскопического анализа можно сделать вывод об отличиях выбранных проб по содержанию карбоксильных групп, ароматических, алифатических углеводородных структур, азотсодержащих компонентов. Указанные функциональные группы оказывают разное влияние на кислотно-основные свойства ГВ и реакции комплексообразования.

Комплексообразование металлов с гумусовыми веществами. Как показали результаты исследований, ионы щелочноземельных металлов — Sr(II), Ca(II) и Mg(II) образуют комплексы с гумусовыми веществами глееподзолистых почв в соотношении 1 : 1. Во многих работах (Ковалевский, 2000; Перминова и др., 1994; Орлов и др., 1996) отражены подобные данные, что связано с низкой способностью ионов щелочноземельных металлов к комплексообразованию в частности из-за большего по сравнению с ионами других металлов ионного радиуса (табл. 2.1.). Прочность образованных ком-

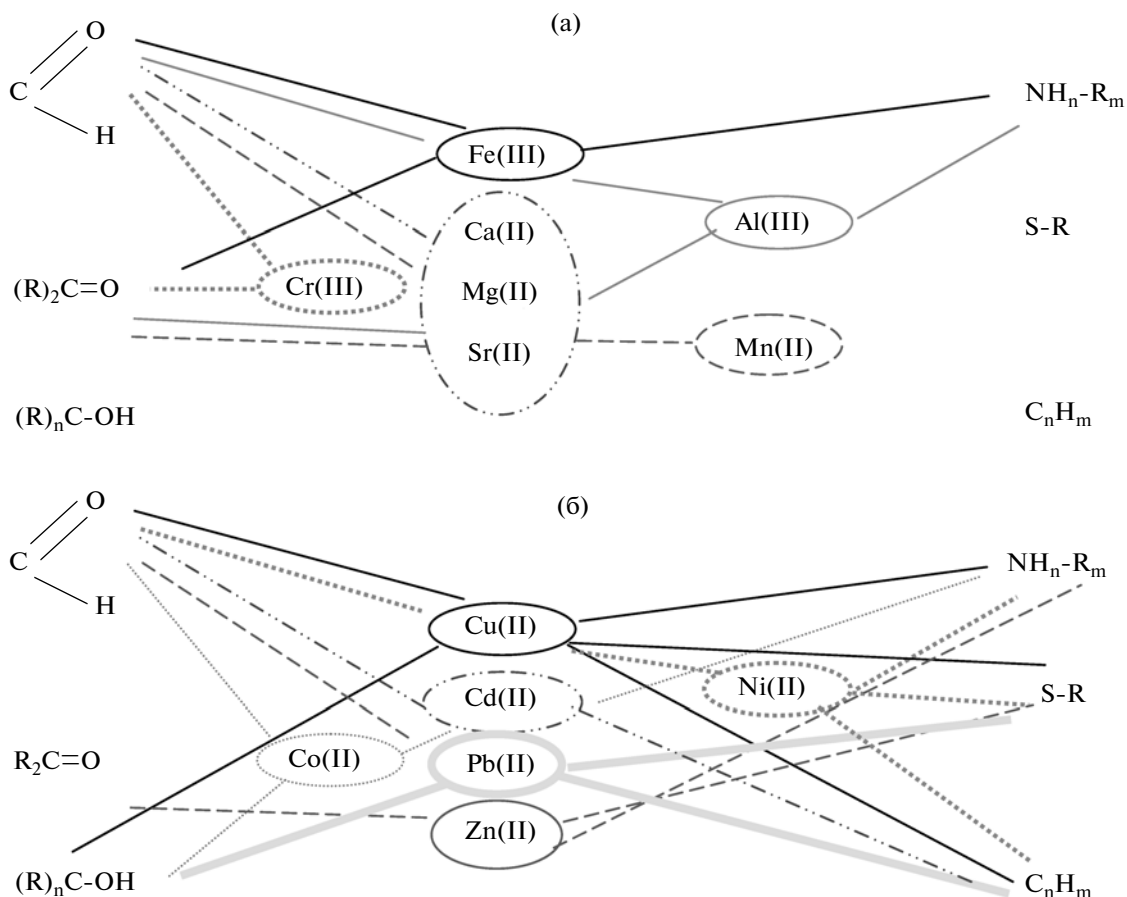


Рис. 3. Средство (а) жестких и (б) мягких кислот Пирсона к функциональным группам ГВ.

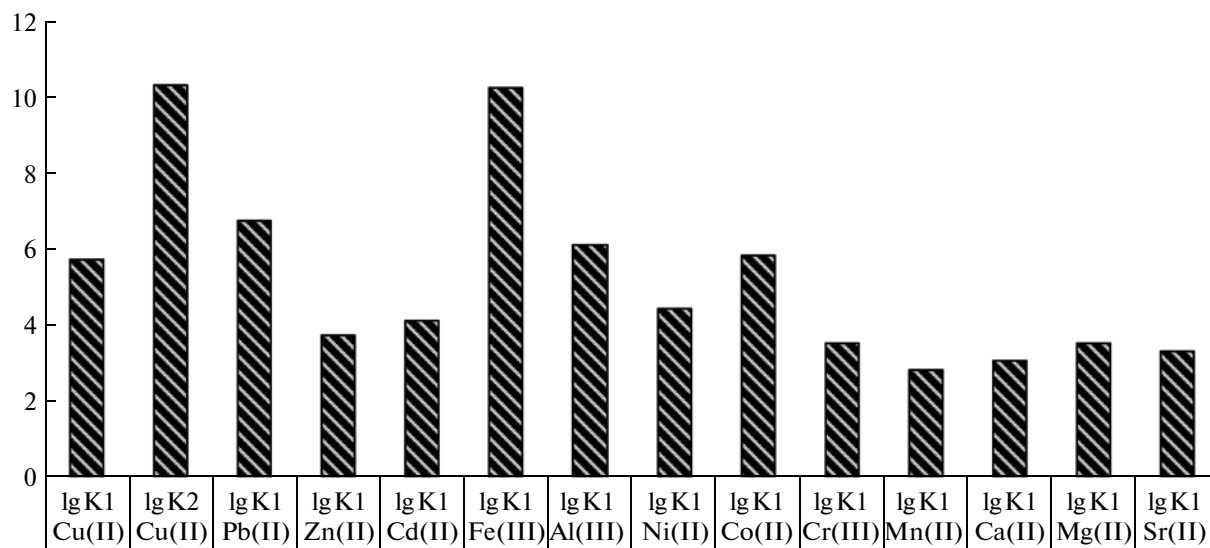


Рис. 4. Экспериментально полученные физико-химическими методами lgK (константы устойчивости) комплексов металлов с ГВ, $P = 0.95$ (концентрации ионов металлов $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ мм; концентрации ГВ $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$ М), K_1 и K_2 – стехиометрия комплексов.

Таблица 3. Сравнение экспериментально полученных данных о константах устойчивости комплексов металлов с фракциями гумусовых веществ ($\lg K$) с литературными данными ($n = 20$, $P = 0.95$)

Ион металла	Экспериментальные данные. Фракция ГВ	Литературные данные (Варшал, 1994; Линник, 1986; Моисеенко и др., 2006; Моисеенко и др, 1996; Karavoltzos, 2013). Фракция ГВ		
		ФК	ГК	ФК
Fe(III)	10.3 ± 0.3	6.3 ± 0.3	11.00 ± 0.07	7.50 ± 0.55
Cu(II)	5.5 ± 0.1	5.3 ± 0.2	11.0 ± 0.53	5.1 ± 0.5
Pb(II)	7.0 ± 0.3	6.5 ± 0.5	6.5 ± 0.5	–
Cd(II)	4.0 ± 0.3	3.6 ± 0.3	3.3 ± 0.5	3.2 ± 0.5
Zn(II)	3.0 ± 0.23	2.7 ± 0.4	3.5 ± 0.5	–

Таблица 4. Экспериментально полученные методами вольтамперометрии концентрации ионов металлов, после реакции комплексообразования с ГВ (С(средняя) – концентрация ионной формы металлов в равновесии с комплексами) ($n = 40$, $P = 0.95$)

Исходная концентрация иона металла, мМ	Концентрация ГВ $\times 10^4$ мМ	С(средняя), $\times 10^3$ мМ	Доля ионной формы, %	Доля образования комплекса, %
Pb(II) 1.4×10^{-3}	5.0	0.6	57	43
Zn(II) 4.5×10^{-3}	0.6	3.4	74.8	25.2
	1.5	1.8	40.0	60.00
Cu(II) 5×10^{-4}	0.1	53.0	66.2	33.8
	1.0	24.0	30.0	70.0
Cd(II) 2.6×10^{-3}	1.0	1.2	83.3	16.7
	2.3	33.4	41.8	58.2
Ni(II) 80×10^{-3}	3.5	10.6	13.2	86.8

плексов низкая (около 10^3) и степень образования комплексов ионов щелочноземельных металлов с ГВ напрямую зависит от степени гумификации и минерализации водного объекта.

Ионы Fe(III) образуют с ГВ глееподзолистых почв монодентантные комплексы. Соответствующие значения, представленные на рис. 4, сопоставимы с распространенными литературными данными (Линник, 1986), в которых указано высокое сродство ионов Fe(III) к ГВ вне зависимости от типа почв. Как жесткая кислота Пирсона ионы Fe(III) образуют комплексы с ГВ зоны северной тайги, характеризующиеся высокой константой устойчивости ($K_1 = 10^{10}$), что связано с преобладанием в них кислородсодержащих групп (жестких оснований Пирсона).

Константа устойчивости комплекса Al(III) с ГВ равна 10^6 , стехиометрия комплекса – 1 : 1. Литературных данных о количественных показателях связывания Al(III) с ГВ не так много. Из современных исследований – это работа (Линник и др., 2009), в которой методами гель-хроматографии и флуориметрического анализа определяются константы устойчивости комплексов алюминия с ГК и ГВ вод (lgK варьируются от 5 до 6). Существует также “ряд сте-

пеней связывания” металлов в работе (Моисеенко, 2006), где указана степень комплексообразования Al(III) около 60%. Согласно сравнительному ряду Al(III) находится в ряду после Fe(III), Pb(II) и Cu(II), что совпадает с полученными нами данными для ГВ зоны северной тайги. При комплексообразовании Cu(II) с ГВ были определены константы устойчивости комплексов по двум ступеням: $10^{5.7}$ и $10^{10.3}$. Cu(II), как достаточно мягкая кислота Пирсона, обладает низким сродством к жестким основаниям – кислородсодержащим группам, поэтому константа устойчивости комплекса Cu(II)-ГВ ниже, чем комплекса Fe(III)-ГВ. В условиях избытка ГВ возможно образование комплексов со стехиометрией 1 : 2, что связано с участием несколько более мягких центров Пирсона – серо- и углеродсодержащих фрагментов. Ионы Ni(II) и Co(II) проявляют различные способности к комплексообразованию с ГВ глееподзолистых почв: согласно полученным данным lg констант устойчивости соединений с ГВ (в соотношении 1 : 1) равны 4.4 и 5.8, соответственно. Ni(II) и Co(II) – промежуточные кислоты Пирсона, отличающиеся от Fe(III) меньшим сродством к атомам кислорода и от Cu(II) – более низким сродством к мягким основаниям Пирсона. Поэтому полученные величи-

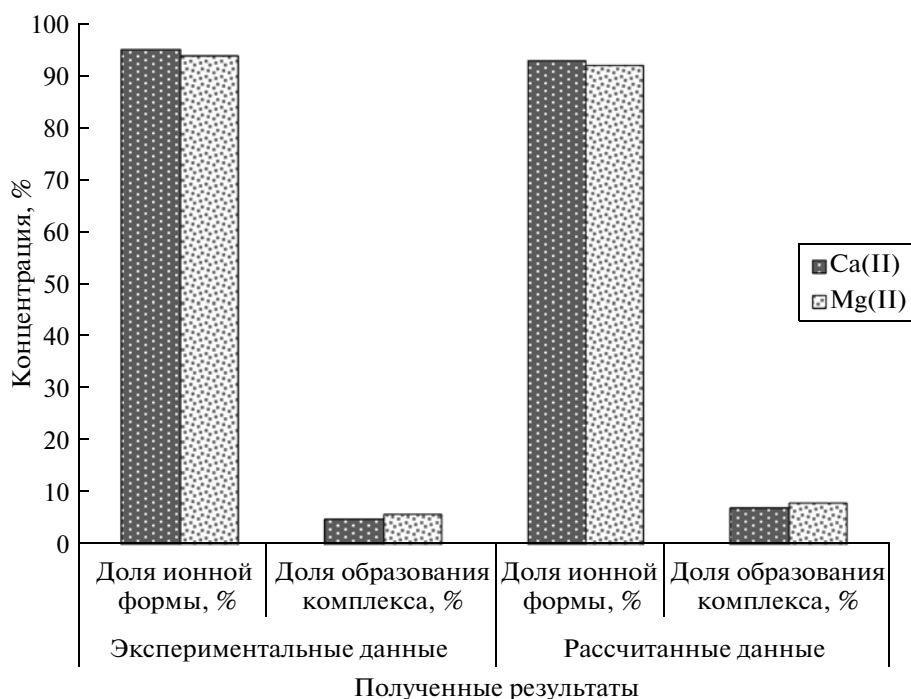
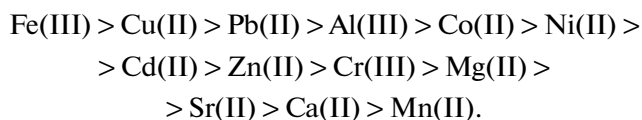


Рис. 5. Экспериментально полученные методом ионометрии концентрации ионов металлов после реакции комплексообразования с ГВ.

ны констант устойчивости комплексов ниже, чем комплексов ионов Fe(III) с ГВ. Ионы Zn(II) в процессе комплексообразования образуют комплексы в соотношении 1 : 1 с lg константы 3.7. Данные о взаимодействии Zn(II) с органическими веществами вод различны, но полученные результаты совпадают с отраженными в работе (Schnitzer, 1975), в которой в качестве пробы ГВ рассматривается вытяжка из глееподзолистых почв Канады. Ионы Zn(II) обладают средством к кислородсодержащим группам, но из-за размера ионного радиуса возникают стерические затруднения и константы устойчивости комплексов ниже, чем для других ионов металлов. Mn(II) и Cr(III) при взаимодействии с ГВ образуют комплексы в соотношении 1 : 1 с низкими значениями констант устойчивости из-за невысокой комплексообразующей способности ионов и достаточно большого радиуса.

Исходя из представленных результатов, можно сделать вывод, что такие ионы металлов, как Fe(III), Pb(II), Cu(II) способны образовывать комплексы с ГВ глееподзолистых почв в соотношении 1 : 2, а для Mn(II), Cr(III), Cd(II), Ni(II) и Co(II), Ca(II) и Mg(II) – 1 : 1.

Согласно вычисленным константам устойчивости комплексов был построен следующий “ряд активности металлов”:



Экспериментально полученный “ряд активности металлов” сопоставим со многими литературными источниками и обусловлен специфическим строением ГВ зоны северной тайги.

Комплексообразование фракций гумусовых веществ. Исследования комплексообразования фракций (групп кислот) с ионами металлов позволили рассмотреть более детально влияние жестких и мягких оснований Пирсона (функциональных групп) на степень связывания с некоторыми металлами (кислоты Пирсона). В ходе работы были рассчитаны константы устойчивости комплексов (табл. 3) и получены соответствующие ряды средства металлов к фракциям.

Как видно из табл. 3, значения констант устойчивости комплексов с ФК и ГимГК различных почв отличаются для одного и того же иона металла, что еще раз подтверждает значимость функциональных различий ГВ в целом. Стоит отметить, что условные константы устойчивости комплексов таких металлов как медь и цинк (более мягкие кислоты Пирсона) значительно ниже, чем для кадмия и свинца.

Проверка условных констант устойчивости комплексов. Для проверки полученных условных констант устойчивости комплексов были измерены концентрации выбранных металлов в модельных экспериментах (рис. 5). Результаты показали высокую сопоставимость экспериментальных данных (концентраций ионных и связанных с ГВ форм) с рассчитанными (с учетом материального баланса)

равновесными формами металлов. Некоторые данные представлены также в табл. 4; погрешность измерений концентраций для всех ионов металлов не превышала 20–30%. Как видно из табл. 4, увеличение количеств ГВ в системе способствует снижению ионных форм металлов. Например, при взаимодействии 8×10^{-4} мМ ионов Ni(II) с различными количествами ГВ доля остаточных ионов металла снижается с 40 до 13%. Подобные измерения также получены для ионов Fe(III), Mn(II), Cr(III), Co(II) с ГВ или их фракциями.

Анализ экспериментальных данных показал, что гумусовые вещества и их фракции, выделенные из глееподзолистых почв зоны северной тайги характеризуются высоким содержанием кислородсодержащих групп – жестких центров Пирсона, это обуславливает особенности в процессах комплексообразования. Потенциометрическим методом были определены константы кислотности ГВ. По 1-й ступени константа равна 10^{-3} , что характеризует органические соединения как кислоты средней силы, константа кислотности ФК – 10^{-1} и характеризует соединение как сильную кислоту, способную к отщеплению протона. Электрохимические методы анализа позволили определить высокое сродство металлов к ГВ глееподзолов для Fe, Al, Sr, Ca, Mg. В работе получены ряды активности металлов, которые позволяют прогнозировать формы их нахождения в природных объектах. Проведенные модельные эксперименты показали высокую степень сопоставимости рассчитанных и экспериментальных данных.

ВЫВОДЫ

Методом спектрометрии выявлены функциональные особенности гумусовых веществ и фракций глееподзолистых почв, обуславливающие различия в механизме процессов комплексообразования. Гумусовые вещества, выделенные из глееподзолистых почв зоны северной тайги, характеризуются преобладанием кислородсодержащих и азотсодержащих групп. Спектральные методы анализа выявили карбоксильные и карбонильные центры, активно участвующие в комплексообразовании. Фракции ГВ характеризуются различным соотношением кислородсодержащих и азотсодержащих, а также углеводородных, серосодержащих групп.

Электрохимические методы анализа – вольтамперометрия, ионометрия и потенциометрия – позволили определить условные константы устойчивости комплексов 13 ионов металлов с ГВ и их фракциями. Показано, что комплексы с наибольшей прочностью характерны для ионов алюминия и железа, наименее прочные комплексы характерны для ионов щелочноземельных металлов и марганца.

Получены следующие закономерности сродства металлов к ГВ по данным о константах устойчивости комплексов для ГВ зоны северной тайги – $Fe > Cu > Pb > Al > Co > Ni > Cd > Zn > Cr > Mg > Sr > Ca > Mn$

На примерах щелочноземельных металлов проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных о степени связывания металла с ГВ. Проведенные модельные эксперименты подтвердили достоверность полученных констант устойчивости комплексов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-05-00664, гранта РФФИ № 14-05-31228 мол_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батлер Дж. (1973) Ионные равновесия. Ленинград: Изд. "Химия", 448 с.
- Варшал Г.М. (1994) Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах // Автореф. Диссер. Д-ра хим. М.: Институт геохимии и аналитической химии РАН. 45 с.
- Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. (1980) Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 277 с.
- Горичев И.Г., Изотов А.Д. и др. (2001) Использование представлений о строении двойного электрического слоя в методах экспериментального определения и расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. М.: РУДН, 85 с.
- Данченко Н.Н. (1997) Функциональный состав гуминовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. М.: МГУ, 343 с.
- Заварзина А.Г., Ванифатова Н.Г., Степанов А.А. (2008) Фракционирование гуминовых кислот по относительной гидрофобности, заряду и размеру методом высаливания. *Почвоведение*. (12), 1466-1474.
- Инцеди Я. (1979) Применение комплексов в аналитической химии. Будапешт: Мир, 377 с.
- Ковалевский Д.В. (1998) Исследование структуры ГК методами ЯМР 1H и ^{13}C // Автореферат диссертации кандидата химических наук, М. МГУ, 55 с.
- Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. (2000) Выбор условий регистрации количественных $S(13)$ ЯМР-спектров гумусовых кислот. *Вестник МГУ*. 39-41.
- Линник И.А., Набиванец Б.И. (1986) Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометиздат, 272 с.
- Линник П.Н. (2009) Гумусовые вещества и их значения для водных систем. *Гидробиологический журнал*. 40 (1), 81-107.
- Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. (1980) Химическая связь. М.: Мир, 384 с.
- Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. (2008) Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны. *Почвоведение*. (7), 810-818.
- Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. (2006) Рассеянные элементы в поверхностных водах

- суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 261 с.
- Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Дувальтер В.А., Кудрявцева Л.П. (1996) Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна (на примере Кольского Севера). Апатиты: Изд. Кольск. науч. центр, 345 с.
- Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. (1996) Органическое вещество почв РФ. М.: Наука, 256 с.
- Перельман А.И. (1989) Геохимия. М.: Высш. школа, 287 с.
- Перминова И.В., Данченко Н.Н. Детоксикация тяжелых металлов, полиароматических углеводов и пестицидов гумусовыми веществами в водах и почвах *Материалы международного конгресса "Вода: экология и технология"*, Москва: Атлант, 1136-1143.
- Рязанов М.А., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. (2001) Потенциометрический анализ фульвокислот подзолистых почв методом рК-спектроскопии. *Почвоведение*. (8), 934-941.
- Смоляков Б.С., Белеванцев В.И. (1999) Химические формы меди, кадмия, свинца в пресных водоемах. *Химия в интересах устойчивого развития*. (7), 575-583.
- Шлефер Г.Л. (1969) Комплексообразование в растворах. Москва: Химия, 340 с.
- Allen H.E., Boonayangoor C. (1982) Changes in physico-chemical forms of lead and cadmium added to fresh-water. *Environ. Int.* 7(5), p. 337-341.
- Bassini P., Sutter U. (1979) An experimental heavy metal pollution study. Chemical speciation and biological availability of copper in lake water. *Hydrol. (Schweiz. Z.)*. N.Y.: 41(3), 291-314.
- Bender M.E., Matson W.R., Jordan R.A. (1970) On the significance of metal complexing agents in secondary sewage effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 4(6), 520-521.
- Benes P., Gjessing E. T., Steinnes E. (1976) Interactions between humus and trace elements in fresh water. *Water Res.* 10(8), 711-716.
- Benes P., Steinnes E. (1975) Migration forms of trace elements in natural fresh waters and the effect of the water storage. *Water Res.* 9(8), 74-749.
- Buffle J., Greter F.L. (1979) Voltammetric study of humic and fulvic substances. Part II. Mechanism of reaction of the fulvic complexes on the mercury electrode. *Journ. Electroanal. Chem.* 101(2), 231-251.
- Buffle J., Greter F.L., Haerdi W. (1977) Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 49(2), 216-222.
- Feller C., Brossard M. (2010) Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20th century: A retrospective look from the International Humic Substances Society view. *Physics and Chemistry of the Earth*. (35), 903-912.
- Garcia-Mina, J.M., Antolín, M.C., Sánchez-Diaz M. (2004) Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types. *Plant and Soil* (258), 57-68.
- Karavoltos S., Sakellari A. est. (2013) Copper complexation in wet precipitation: Impact of different ligand sources. *Atmospheric Environment*. (80), 13-19.
- Koljonen T., Carlson L. (1975) Behavior of the major elements and minerals in sediments of four humic lakes in southeastern Finland. *Societas Geographica Fenniae* (5), 47-89.
- Kreller D., Schlautman M. (2013) Combined HPLC/HPSEC study of Suwanee River Fulvic Acid adsorptive fractionation on α -aluminum oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. (390), 242-249.
- Leenheer J., Croue J. (1999) Characterization aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* (37), 18-26.
- Ozdoba D.M., Blyth J.C., Engler R.F., Dinel H., Schnitzer M. Leonardite and humified organic matter. (Proc Humic Substances Seminar). Boston: MA, 2001.
- Paolid FD, Kukkonen J. (1997) Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere* 34(8), 1693-704.
- Sachs S., Bubner M., Schmeide K., Choppin G.R., Heise K.H., Bernhard G. (2002) Carbon-13 NMR spectroscopic studies on chemically modified and unmodified synthetic and natural humic acids. N.Y.: Talanta, 999 p.
- Schuman G. (2011) Molecular modeling of soil organic matter: Squaring the circle? *Geoderma*. (166), 1-14.
- Schnitzer M., Khan S.U. Human Substances. N.Y., 1972 .
- Vandenbroucke M. (2003) From types to models of chemical structure. *Oil Gas Sci. Technol.* 58(2), 243-269.