

## ГІДРОХІМІЯ, ЯКІСТЬ ВОДИ

УДК 556.531.3/4 + 556.551

Н.М. Осадча

### **ФОРМИ МІГРАЦІЇ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ**

Шляхом термодинамічного моделювання отримано дані щодо основних співіснуючих форм розчинених у воді гумусових речовин (гумінових- та фульвокислот (ФК)). Показано, що співвідношення форм міграції гумусових речовин визначається конкуренцією між головними катіонами ( $Ca^{2+}$  та частково  $Mg^{2+}$ ), які є слабкими комплексантами, та ферумом, що утворює з ГР міцні комплексні сполуки. Визначено умови рівноваги між комплексними сполуками фульвокислот складу  $CaФК$  та ( $Fe-OH-ФК$ ).

**Ключові слова:** гумінові кислоти, фульвокислоти, комплекси, форми міграції.

#### **Вступ**

Гумус є головним і найбільш реакційно-активним компонентом ґрунтового профілю, що впливає на широкий спектр процесів у зоні гіпергенезу, визначає умови перерозподілу органічних і мінеральних речовин та контролює їхні геохімічні потоки в навколишньому середовищі.

Гумусові речовини (ГР) відіграють значну роль у збільшенні міграційної здатності катіонів металів та наступному їхньому транспортуванні поміж різними ланками ландшафтів. За рахунок реакцій комплексоутворення з ГР значно зменшується здатність катіонів металів до сорбції та гідролізу.

Низка експериментальних досліджень та модельних розрахунків, виконаних для прісноводних екосистем, свідчить про високий ступінь зв'язування важких металів (ВМ) у комплексні сполуки, домінуючим лігандом яких є ГР [2, 4, 6, 8-14, 16, 18, 21, 22, 24-26, 28, 31, 33, 34, 37, 38]. Висока реакційна здатність останніх визначається наявністю в їхньому складі кисневих функціональних груп, серед яких переважають карбоксильні ( $-COOH$ ) та гідроксильні ( $-OH$ ) групи [23].

У природних водах одночасно містяться катіони різних металів, які значно відрізняються за здатністю вступати в реакцію з ГР та за характером такої взаємодії. Катіони лужно-земельних металів не схильні до гідролізу у поверхневих водах і утворюють з ГР добре розчинні комплексні сполуки через переважно електростатичні сили. Тенденція до утворення ковалентного зв'язку виражена слабо і змінюється в ряду  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ . Іншу групу складають так звані елементи-гідролізати, які за діапазону  $pH$  поверхневих вод зазнають дії процесу гідролізу. До них відносяться катіони з повністю заповненими  $s$ -,  $p$ - чи  $d$ - підрівнями ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  і ін.) та іони перехідних елементів з незаповненими електронними оболонками ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  і ін.). Останні за рахунок високої електронегативності проявляють найбільшу схильність до утворення стійких комплексних сполук з ГР. Розчинність утворених сполук залежить від співвідношення  $Me : L$ , граничне значення якого для підтримання розчинності не перевищує 1 ммоль/г. Іони рідкісноземельних металів утворюють з ГР як розчинні, так і нерозчинні комплекси. У межах кожної групи стійкість комплексів збільшується зі зменшенням розміру іона металу. Для іонів металів з близькими розмірами стійкість збільшується зі збільшенням заряду іона.

Як видно з вищезазначеного, комплексні сполуки з ГР може утворювати ціла низка катіонів металів, розчинених у поверхневих водах, а загальний вміст ГР буде сумою концентрацій речовин, що містять даний ліганд:

$$C_L = [L] + m[ML] + 2m[ML_2] = C_L - m[M] \sum_{i=1}^2 i\beta_i [L]^i$$

Вивченню форм міграції ВМ у вітчизняній та зарубіжній літературі присвячено велику кількість робіт [2, 4, 6, 8-14, 16, 18, 21, 22, 24-26, 28, 31, 33, 34, 37, 38]. Однак питання співіснуючих форм ГР, як основного ліганду, до цього часу залишається практично не висвітленим.

Метою даної роботи було дослідити співіснуючі форми ГР у поверхневих водах України та показати участь різних катіонів у формуванні комплексних сполук із ГР.

### **Матеріали і методи**

Дослідження рівноваг комплексоутворення ГР з катіонами поверхневих вод України було виконано за допомогою розрахункового комплексу ТЕТРА, розробленого нами для термодинамічного

моделювання на IBM сумісних персональних комп'ютерах [18, 28]. Вирішення рівноважного завдання в зазначеному комплексі, в основі якого міститься відома термодинамічна модель MINTEQA 2, базується на сумісному вирішенні рівняння балансу мас для ліганда та рівнянь констант стійкості для всіх його можливих комплексних сполук. Детальний алгоритм розрахунку наведено в роботах [18, 28].

Серед ГР розглядали дві їхні основні фракції: гумінові (ГК) та фульвокислоти (ФК). Дані про величини констант стійкості гуматних і фульватних комплексів більшості катіонів металів використано із джерел [13, 19, 24, 26, 27, 30-36, 38, 39]. Треба зауважити, що внаслідок структурної нестійкості, поліфункціональності, гідрофільності молекул ГР за різних умов середовища та їхнього різного походження, константи стійкості комплексних сполук з ГР не є термодинамічними, а відображають лише конкретні умови. Гетерогенна природа ГР ускладнює надійне визначення типів та кількості металозв'язуючих центрів, обумовлює неможливість коректного визначення стехіометрії взаємодії. Значення константи стійкості значною мірою залежить від  $pH$  середовища, що пов'язано з динамікою кислотно-основної рівноваги ГР.

Водночас, результати, отримані різними авторами в однакових експериментальних умовах, досить близькі за значенням [27, 29, 30, 32-34, 36, 38].

Накопичені на цей час дані свідчать, що комплексоутворення металів із гумусовими полімерами відбувається головним чином з асоційованими формами ГР [3, 5, 7], тоді як в роботах [8, 16] показано, що іони металів ніколи не взаємодіють з асоціатом ГР як єдиним цілим. Вони реагують, як правило, з димерами, тетрамерами, максимум – з гептамерами ГР. Автори [20] вказують, що для ГР характерним є незалежне приєднання кількох іонів металів до молекули полімера, що характеризується однією константою рівноваги  $K_p$ . Так, один іон  $Cu^{2+}$  координується з фрагментом ФК, що має молекулярну масу 1000 і 750. При цьому весь процес описується однією константою стійкості за постійного  $pH$ .

Під час моделювання ФК і ГК розглядалися як двоосновні кислоти. Для карбоксильних груп ФК  $pKa$  (1) і  $pKa$  (2) брали відповідно 2,62-2,7 та 4,3-5,2 [1, 3]. Для таких же груп ГК –  $pKa$  (1) становило 3,40 [5],  $pKa$  (2) змінювалось у межах 4,8-5,02 [5, 15]. Фенольні гідроксили дисоціюють за

значно вищих значень  $pH$ , їх  $pK_a$  становлять для ФК 8,7-9,0, а для ГК – 9,24-9,47.

Моделльні розрахунки було виконано на прикладі р. Прип'ять, що відзначається найбільшим в Україні вмістом ГР. Вміст ФК приймався рівним  $10,0 \text{ мг/дм}^3$ , ГК –  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ,  $Fe$  –  $0,04 \text{ мг/дм}^3$ . Іонний склад води р. Прип'ять відповідав середнім багаторічним величинам [17].

Активність іонів водню ( $H^+$ ) задавалася у вигляді фіксованої рівноважної величини  $pH$ , отриманої в результаті її вимірювань  $pH$ -метром.

### Результати та їх обговорення

Експериментальні дослідження форм міграції ВМ показали, що у поверхневих водах України домінуючим лігандом комплексних сполук металів є ФК [10-14, 18, 28]. Результати моделювання їхнього розподілу між різними катіонами у воді річки Прип'ять за різних величин  $pH$  води представлено на рис. 1.

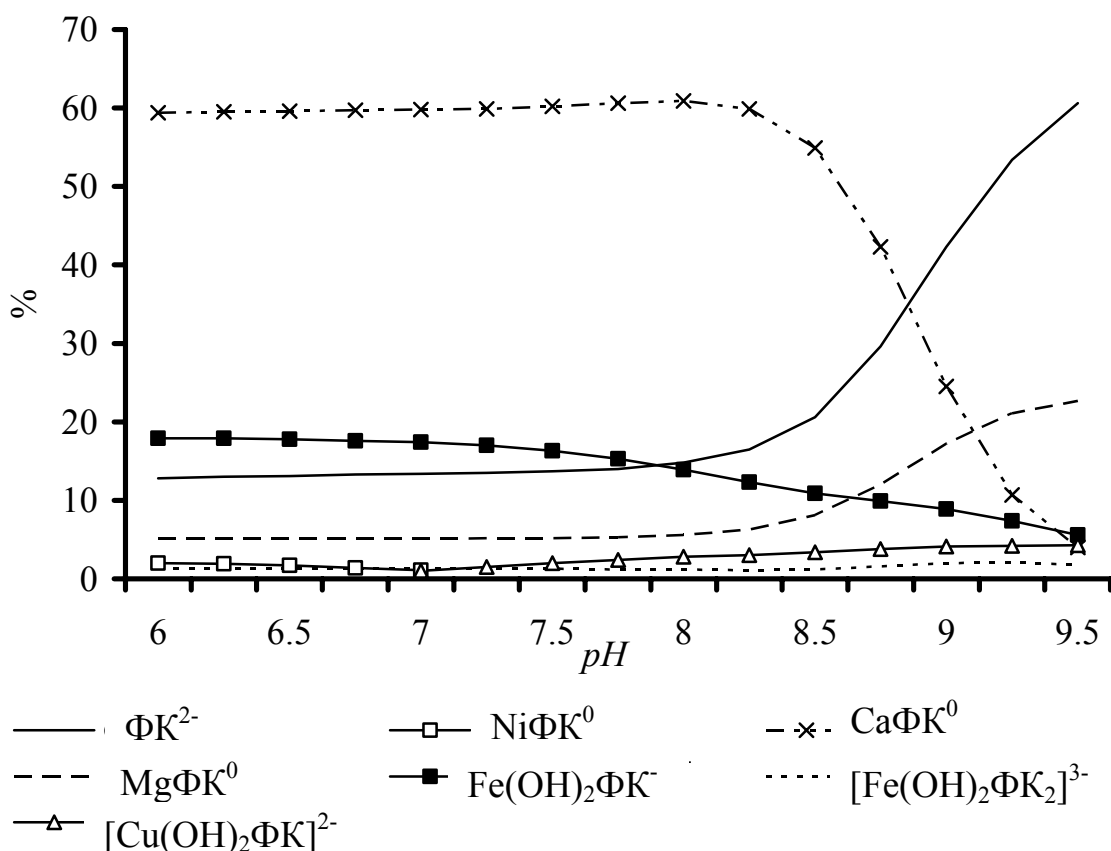


Рис. 1. Співвідношення основних форм ФК у воді р. Прип'ять за різних величин  $pH$

Як видно з рис. 1, основною формою міграції ФК є їхні комплекси з макроіонами кальцію. За всього діапазону  $pH$  поверхневих вод відносний вміст сполук складу  $CaФК$  є стабільним і за відносним значенням становить близько 60 % всіх форм розчинених у воді ФК. У лужному середовищі, коли відбувається зсув карбонатно-кальцієвої рівноваги в бік осадження карбонату кальцію, відносний вміст фульватів кальцію різко зменшується. Натомість значно зростає частка не зв'язаних у комплекси фульватів. За здатністю до комплексоутворення з ФК катіони металів розташовуються в наступний ряд:  $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} \approx Cd^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+} < Ni^{2+} \approx Fe^{3+} < Cu^{2+} < Hg^{2+}$ . Отже, кальцій найменше здатний до комплексоутворення з ФК, а логарифм константи стійкості сполук  $CaФК$  становить 3,8. Тоді як вміст кальцію в поверхневих водах значно переважає концентрації ФК ( $C_{Ca} \geq C_{ФК}$ ), що суттєво підвищує вірогідність утворення комплексних сполук ФК саме з іонами  $Ca^{2+}$ .

Отримані нами результати спонукали до вивчення форм знаходження у воді кальцію. Як показали розрахунки, кальцій знаходиться в поверхневих водах переважно в іонному вигляді, відносний вміст  $Ca^{2+}$  за величини  $pH$  поверхневих вод коливається в межах від 90 до 100 % (рис. 2).

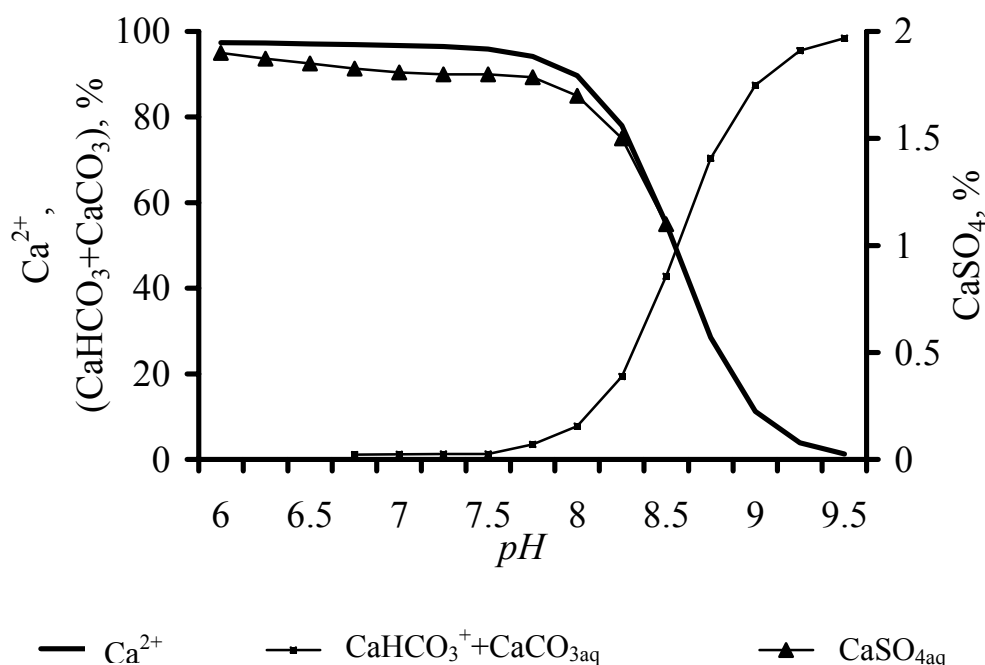


Рис. 2. Співвідношення основних форм кальцію у воді р. Прип'ять за різних величин  $pH$

Починаючи з  $pH = 8,0$ , спостерігається утворення карбонатних форм кальцію і кількість іонних форм стрімко зменшується, натомість зростає відносний вміст  $CaCO_3$ .

Серед неорганічних комплексів  $Ca$  відзначається незначна кількість сульфатних, відносний вміст яких коливається в межах 1,1-1,9 %. Внесок ФК у формування комплексних сполук найменший і не перевищує 1 %. Це пояснюється низькою умовною константою стійкості комплексу  $CaФК$  (залежно від джерела походження ФК логарифм її величини коливається від 2,39 до 3,8). Порівнюючи наведені результати з даними рис. 1, можна бачити, що ступінь зв'язування ФК кальцієм значно більший – до 60 %.

Вміст комплексних сполук  $MgФК$  становить 5-6 %, що пояснюється меншими значеннями логарифму умовної константи стійкості сполук магнію з ФК та меншими концентраціями самого металу в поверхневих водах. Вміст зазначених сполук дещо збільшується після досягнення  $pH = 8,3$ , коли відбувається зрушення карбонатно-кальцієвої рівноваги в бік утворення малорозчинного карбонату кальцію. Вільні центри, очевидно, займаються іонами магнію.

ФК здатні також мігрувати у вигляді дисоційованих фульват-іонів, здатних до утворення комплексних сполук ( $ФК^{2-}$ ). Відносна частка вільних фульватів у межах  $6 < pH < 8$  становить 13-15 %, а подальше зростання  $pH$  призводить до різкого збільшення їхнього вмісту через іонізацію більш слабких гідроксильних груп. Крім того, частина комплексоутворювальних центрів (КУЦ) у лужних умовах вивільняється завдяки утворенню малорозчинного карбонату кальцію. Присутність такої значної частки вільних фульватів свідчить про потенційну здатність вод зв'язувати іони ВМ у разі виникнення непередбачуваної ситуації.

Крім перерахованих форм міграції ФК, відзначено наявність фульватних або гідроксофульватних комплексів феруму, міді та нікелю, відносна частка яких становила відповідно 13,3 та  $\sim 2$  %. Порівнюючи частки комплексних сполук  $Ca$  з ФК та ФК з ВМ, можна припустити, що  $Ca$  із-за його високих концентрацій, які на 3 порядки вищі за вміст ВМ, буде конкурувати з останніми за вільні КУЦ. Тим самим ступінь закомплексованості ВМ зменшиться і відповідно збільшиться кількість їхніх токсичних форм.

Результати моделювання співіснуючих форм  $Fe$ ,  $Cu$  та  $Ni$  у водах р. Прип'ять показали, що відносний вміст їхніх сполук з ФК за  $pH = 7-8$

становить 80-  $\approx$ 100 %, 60-90 % та 20-43 % відповідно [18, 28]. Тобто, зазначені ВМ знаходяться в характерному для них ступені закомплексованості. Наявність вільних фульватів говорить про те, що існують незайняті КУЦ, а конкуренція металів за них не відбувається. В умовах відсутності вільних фульватів можна припустити, що метали з найбільшими значеннями рК заміщували б кальцій у його сполуках із ФК, які належать до малостійких.

Концентрація ФК у водах Прип'яті в періоди різної водності варіює в широких межах – від 4,2 до 50,8 мг/дм<sup>3</sup>. У зв'язку з цим постало питання, як же концентрація ліганду впливає на розподіл його співіснуючих форм у воді? Нами було змодельовано розподіл форм ФК в межах їх концентрацій 2,5-50 мг/дм<sup>3</sup> за рівності інших умов. Отримані результати показали, що концентрація ФК не впливає на відносну частку вільних фульватів (рис. 3). У межах рН від 4 до 8 кількість ФК<sup>2-</sup> буде залежати від ступеня іонізації карбоксильних груп. У разі зростання рН понад 8,0, коли починається іонізація ОН груп, частка ФК<sup>2-</sup> за менших концентрацій ФК буде дещо більшою. На нашу думку, це можна пояснити конформаційними змінами ФК в лужному середовищі і закритістю частини функціональних груп.

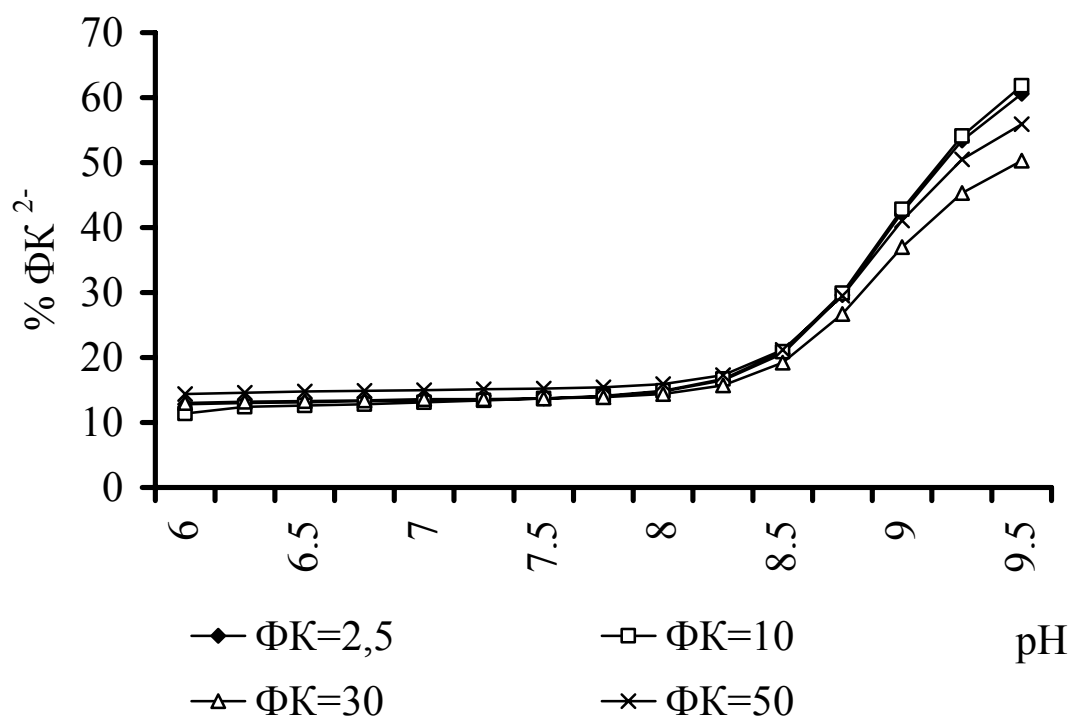


Рис. 3. Відносний вміст вільних фульват-іонів у воді р. Прип'ять за різних концентрацій ФК, мг/дм<sup>3</sup>

Окрім того, збільшення вмісту ліганду спричиняє лише незначне зростання відносної частки комплексів складу  $Ca\Phi K$  і  $Mg\Phi K$ , що пов'язано з домінуванням у воді іонів кальцію та магнію. Найбільше зростання концентрації  $\Phi K$  впливає на вміст сполук  $\Phi K$  з ферумом.

Припустили, що  $Fe$  значно більше, порівняно з кальцієм, впливає на розподіл співіснуючих форм  $\Phi K$ . Для перевірки цього припущення проведено імітаційне моделювання форм міграції  $\Phi K$  за різної концентрації феруму у воді, що змінювалась від 0,04 до 2,0 мг/дм<sup>3</sup>. Для розрахунків брали середні багаторічні значення концентрацій речовин у воді р. Прип'ять:  $Ca$  – 55 мг/дм<sup>3</sup>,  $\Phi K$  – 20 мг/дм<sup>3</sup>,  $GK$  – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Отримані результати показали, що збільшення вмісту феруму у воді викликає суттєві зміни в співвідношенні основних форм міграції  $\Phi K$ . Так, частка комплексних сполук  $Ca\Phi K$  із зростанням концентрації  $Fe$  стрімко зменшується (рис. 4). Тоді як відносний вміст гідроксофульватних сполук феруму різного складу ( $Fe-OH-\Phi K$ ) зростає. Це явище закономірне, адже константа комплексних сполук  $Fe - \Phi K$  майже на три порядки величин перевищує аналогічний показник для  $Ca - \Phi K$ .

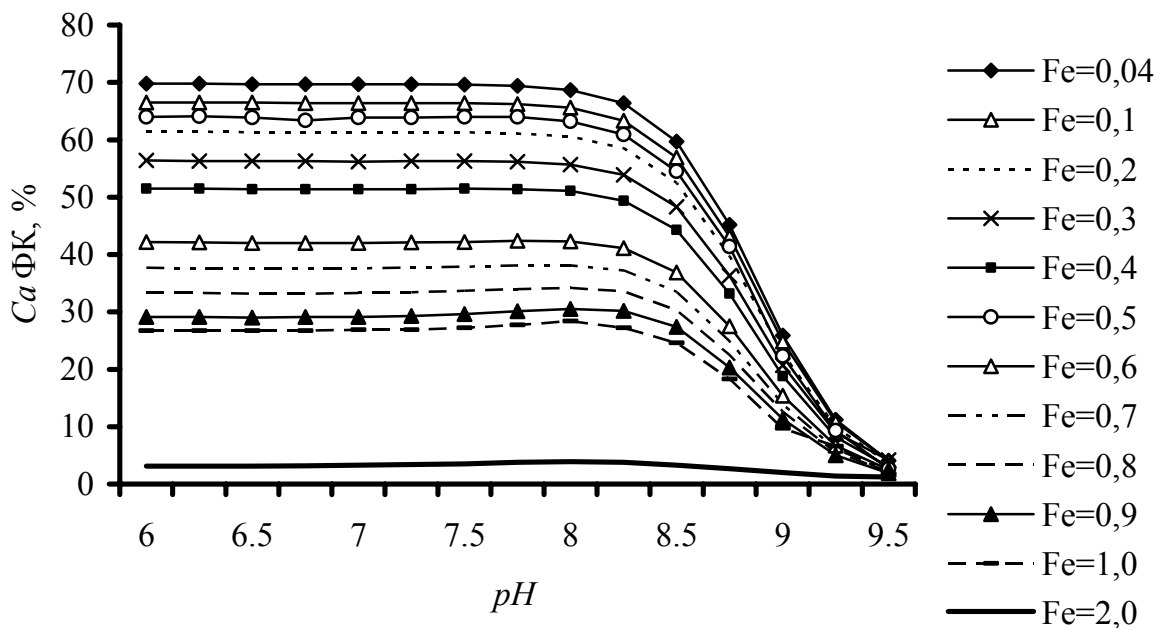


Рис. 4. Частка комплексних сполук  $Ca\Phi K$  залежно від зміни концентрації феруму (мг/дм<sup>3</sup>) у воді та величини  $pH$  (за результатами моделювання)

Таким чином, залежно від співвідношення у воді концентрацій кальцію і феруму спостерігається домінування комплексних сполук або складу  $Ca\Phi K$ , або гідроксофульватних комплексів  $Fe$  ( $Fe-OH-\Phi K$ ). Для



досліджуваних умов ( $\text{ФК} = 10 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{Ca} = 55 \text{ мг/дм}^3$ ) рівновага між зазначеними комплексними сполуками спостерігалася за вмісту феруму –  $0,62 \text{ мг/дм}^3$ , або за мольного співвідношення  $\text{Fe} : \text{Ca} = 1:130$  (рис. 5). За рівноважного стану відносний вміст комплексних сполук  $\text{CaФК}^0$  та гідроксофульватів феруму становив майже по 42 %, частка фульватів досягала близько 10 %.

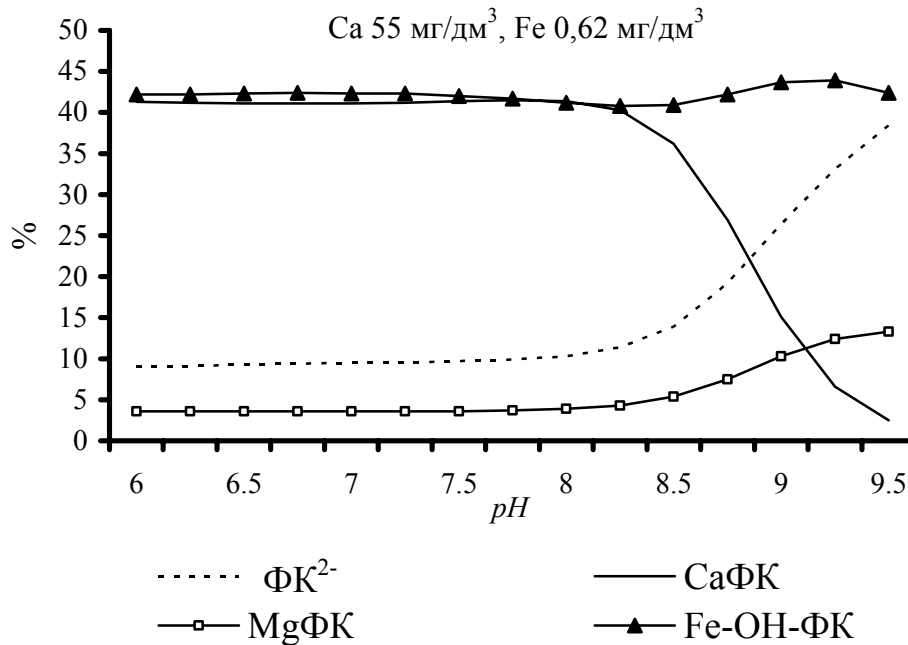


Рис. 5. Рівновага між комплексними сполуками  $\text{CaФК}$  та гідроксофульватними комплексами феруму залежно від зміни  $\text{pH}$  поверхневих вод ( $\text{Ca} 55 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{Fe} 0,62 \text{ мг/дм}^3$ )

Концентрації ГК в поверхневих водах рідко перевищують  $1 \text{ мг/дм}^3$ , а менша кількість функціональних груп у них зумовлює меншу здатність ГК до комплексоутворення. Незважаючи на це, у розчині вони представлені цілим набором співіснуючих форм, матеріальний баланс яких виражався рівнянням:  $C_{\text{ГК}} = \text{Гумат}^{2-} + \text{CaГК}^0 + \text{MgГК}^0 + \text{CuГК}^0$ . Співвідношення комплексних сполук ГК у воді р. Прип'ять показано на рис. 6.

ГК у водному розчині можуть дисоціювати за схемою:  $\text{H}_2\text{ГК} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ГК}^{2-}$ . Результати розрахунків показали наявність вільних гуматів, вміст яких за  $\text{pH} = 6$  становив декілька відсотків і поступово збільшувався в бік збільшення лужності внаслідок зростання іонізації функціональних груп. Для карбоксильних груп цей процес починається за

$pH > 4$ , а з досягненням  $pH = 8$  спостерігається депротонування більш слабких фенольних груп.

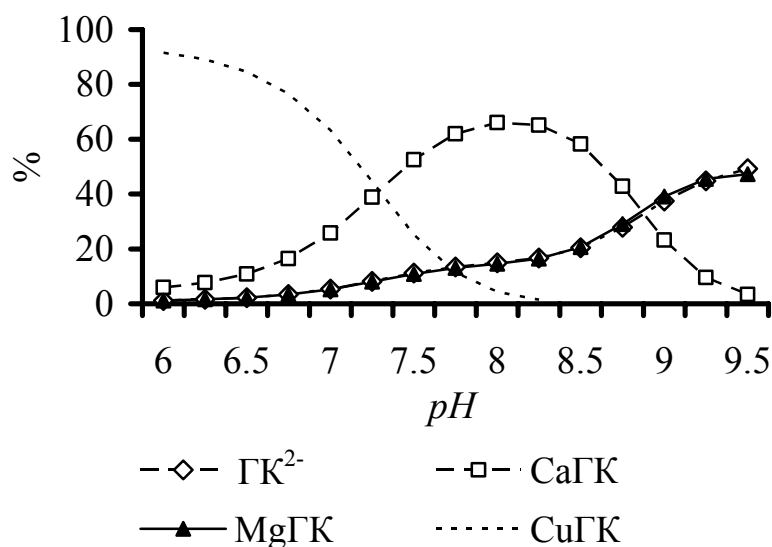


Рис. 6. Співвідношення основних форм ГК у воді р. Прип'ять за різних величин  $pH$

Подібно до ФК основна частка КУЦ ГК зайнята макроіонами  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$ . Вони належать до групи типових s-елементів і не мають вираженої комплексоутворювальної здатності. Тоді як  $C_{Ca, Mg} \gg C_{ГК}$ , що значно підвищує вірогідність утворення їхніх комплексних сполук. Відносна частка комплексів СаГК в балансі ГК набуває свого максимуму за  $pH = 8,0$  і становить 50-60 %. Однак серед сполук кальцію %-ний вміст СаГК не досягає 1 %. За  $pH > 8,75$  спостерігається виведення із розчину малорозчинних карбонатів кальцію, у зв'язку з чим частка сполук СаГК зменшується, а вакантні КУЦ займає Mg.

Для ГК характерне також утворення комплексних сполук із міддю. У діапазоні  $pH$  від 6,0 до 7,5 одиниць сполуки CuГК конкурують з іонами  $Ca^{2+}$  через високу стійкості перших, яка в слабкокислих умовах набуває найбільших значень. У нейтральній і лужній ділянках  $pH$  посилюється гідроліз міді, у зв'язку з чим зростає відносний вміст сполук СаГК.

### Висновки

Уперше досліджено співіснуючі форми ГК та ФК в поверхневих водах України.

Встановлено, що співвідношення форм міграції ФК та ГК визначається конкуренцією між головними катіонами ( $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$ ), які є

слабкими комплексантами, та  $VM$ , які утворюють з  $GP$  міцні комплексні сполуки. Серед останніх домінуючу роль відіграє ферум, високий кларк якого в земній корі зумовлює його значні концентрації в природних водах.

У матеріальному балансі  $GP$  переважають сполуки складу  $CaFK^0$ ,  $CaGK^0$ . Значний надлишок концентрацій катіону  $Ca^{2+}$  порівняно з вмістом лігандів  $GK$  і  $FK$  дозволяє йому формувати основну частину (до 60 %) комплексних сполук з  $GP$ .

Кальцій мігрує в поверхневих водах переважно в іонному вигляді і слабо схильний як до гідролізу, так і до комплексоутворення. Частка його сполук з  $GP$  не перевищує 1 %, а утворені комплекси з  $GK$  і  $FK$  є слабкими, бо логарифм умовної константи стійкості становить 3,83 та 3,80 відповідно.

Надлишок кальцію порівняно з  $VM$  не впливає на ступінь закомплексованості останніх через невисоку міцність сполук  $CaFK^0$ . Підтвердженням цього є наявність вільних фульват-іонів, вміст яких у межах  $6 < pH < 8$  становить 13-15 %, і є матеріальною основою буферної ємності поверхневих вод щодо  $VM$ .

Коливання вмісту  $FK$  у воді в межах його природних варіацій (від 2 до 50 мг/дм<sup>3</sup>) практично не впливає на відносну частку вільних фульватів та сполук  $FK$  з кальцієм і магнієм. Найбільші зміни стосуються кількості гідроксофульватних сполук феруму.

Зростання вмісту феруму у воді докорінно змінює розподіл співіснуючих форм  $FK$ . Ферум утворює одні з найміцніших комплексних сполук із  $GP$  і, займаючи основну частину активних центрів, перешкоджає утворенню слабких комплексів  $CaFK$ .

Встановлено, що за найтиповіших для р. Прип'ять концентрацій  $Ca^{2+}$  та  $FK$  ( $FK = 20$  мг/дм<sup>3</sup>,  $Ca^{2+} = 55$  мг/дм<sup>3</sup>) умови домінування комплексних сполук з  $FK$  визначатимуться рівновагою:  $Fe-OH-FK > Fe : Ca > 1 : 130 - CaFK$ .

Результати експериментальних досліджень показали, що в разі надходження у воду значної кількості  $VM$ , останні заміщують  $Ca$  в його слабких комплексах з  $FK$ , а також займають вільні фульват-іони. За концентрації  $Fe$  1 мг/дм<sup>3</sup>, що спостерігається в багатоводні періоди (водопілля, великі паводки), вода знаходиться на межі вичерпання своєї буферної ємності.

\* \*

1. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований: пер. с англ. Е.Ю. Беляевой, В.И. Зайонца, И.Я. Квитко и Б.В. Пассета / Под ред. проф. Б.А. Порай-Кошица. – М., Л.: Химия, 1964. – 179 с.
2. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я.* Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука. – 1993. – С. 97-116.
3. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С.* и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. – 1979, – № 4. – С. 598-607.
4. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеев И.Я.* и др. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов // Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука, 1988. – С. 112-146.
5. *Драгунов С.С.* Химическая природа гуминовых кислот // Гуминовые удобрения, теория и практика их применения. – К.: Гос. изд. с.-х. лит. – 1962. – Ч. II. – С. 11-22.
6. *Едигарова И.А., Красюков В. Н., Липин И.А.* и др. Комплексообразующая способность растворенного органического вещества природных вод // Вод. ресурсы. – 1989. – № 4. – С. 122-129.
7. *Жоробекова Ш.Ж.* Макролигандные свойства гуминовых кислот. – Фрунзе: Изд-во Илим, 1987. – 194 с.
8. *Инцикирвели Л.Н., Колосов И.В., Варшал Г.М.* Изучение комплексообразования ионов железа с растворенными органическими веществами природных вод ионообменным методом // Acta Hydrochim. et Hydrobiol, 1977. – 5. – №3. – P. 283-290.
9. *Липин И.А., Красюков В.Н.* Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах // Вод. ресурсы. – 1986. – № 1. – С. 134-145.
10. *Линник П.Н., Осадчая Н.Н., Набиванец Ю.Б., Евтушенко Н.Ю.* Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в воде Дуная на различных его участках // Вод. ресурсы. – 1993. – Т. 20. – №4. – С. 449-454.
11. *Линник П.Н., Васильчук Т.А.* Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) // Гидробиол. журн. – 2001. – 37. – № 5. – С. 98-112.
12. *Линник П.Н.* Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: Содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35. – № 1. – С. 22-42.

13. *Линник П.Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 269 с.
14. *Линник П.Н.* Формы нахождения тяжелых металлов в природных водах – составная часть эколого-токсикологической характеристики водных экосистем // Вод. ресурсы. – 1989. – № 1. – С. 123-134.
15. *Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю.* Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск : Наука и техника, 1976. – 263 с.
16. *Махарадзе Г.А., Варшал Г.М., Супаташвили Г.Д.* Исследование комплексообразования ионов меди с фульвокислотами, выделенными из природных вод // Хим. анализ мор. осадков. – М., 1988. – С. 61-68.
17. *Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Гідрохімічний довідник. Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. – К.: Ніка-центр, 2008. – 655 с.
18. *Осадчий В.І., Осадча Н.М., Курничный В.В.* Форми міграції важких металів розчинених у воді Дніпровських водосховищ // Наук. пр. УкрНДГМІ. – 1998. – Вип. 246. – С. 105-119.
19. *Переломов Л.В., Пинский Д.Л.* Формы *Mn*, *Pb* и *Zn* в серых лесных почвах Среднеорусской возвышенности // Почвоведение. – 2003. – № 6. – С. 682-691.
20. *Dasilva J.C.G.E., Machado A.A.S.C., Pinto M.S.D.S.* Study of the complexation of *Cu* (II) by fulvic-acids extracted from a sewage-sludge and its compost // HRC – journal of high resolution chromatography. – 1997. – V. 20. – №2. – P. 67-71.
21. *Ephraim J.H., Marinsky J.A., Cramer S.J.* Complex-forming properties of natural organic acids // Talanta. – 1989. – V. 36. – N 4. – P. 437-443.
22. *Florence T.M.* The speciation of trace elements in waters // Talanta, 1982. – 29. – N 5. – P. 345-364.
23. *Gregor J.E., Powell H.K.J., Town R.M.* Metal-fulvic acid complexing: evidence supporting an aliphatic carboxylate mode of coordination // The Science of the Total Environment. – 1989. – №81/82. – P. 597-606.
24. *Mantoura R.F.C., Dicson A., Riley J.P.* The complexation of metals in natural waters // Estuarine. Coastal. Mar. Sci. – 1978. – V.6. – P. 387-408.
25. *Mantoura R.F.C., Dixon A., Riley J.P.* The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters // Thalassia Jugoslavica, 1978. – 14. – N 1-2. – P. 127-145.
26. *Marinsky J.A., Reddy M.M., Ephraim J.H.* at all. Computational scheme for the prediction of metal-ion binding by a soil fulvic-acid // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 1997. – № 2. – P. 103-113.

27. *Moulin V., Moulin C.* Radionuclide speciation in the environment: a review // *Radiochim. Acta.* – 2001. – V. 89. – P. 773-778.
28. *Osadchy V., Osadcha N., Nabyvanets Yu.* Modelling of trace metal migration forms in water of the Dnieper reservoirs // *Ekologija (Vilnous).* – 2003. – N2. – P. 63-67.
29. *Osny O.S., Bacchi, Reichardt K.* at all. Scaling of soil hydraulic properties in the evaluation of hydraulic conductivity determination methods // *Soil Technology.* – 1989. – V. 2. – Iss. 2. – P. 163-170.
30. *Randhawa N.S., Broandbent F.E.* Soil organic matter-metall complexes. 6. Stability constants of zinc-humic acid complexes at different *pH* values // *Soil Sci.* – 1965. – V. 99. – N 6. – P. 362-366
31. *Rashid M.A.* Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals // *Soil Sci.* – 1971. – V. 111. – N 5. – P. 298-306.
32. *Rottmann L., Heumann K.G.* Determination of heavy-metal interactions with dissolved organic materials in natural aquatic systems by coupling a high-performance liquid-chromatography system with an inductively-coupled plazma-mass spectrometer // *Analytica chimica acta*, 1994. – V.295. – № 3. – P. 263-272.
33. *Saar R.A., Weber J.H.* Complexation of cadmium (II) with water-fnd soil-derived fulvic acids. Effect of pH and fulvic acid concentration // *Can. J. Chem.* – 1979. – V. 57. – № 11. – P. 1263-1268.
34. *Salomons W., Förstner U.* Metals in the hydrocycle – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. – 352 p.
35. *Shuziko H.* Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel-filtration // *Talanta.* – 1981. – V. 28. – P. 809-815.
36. *Steinberg C.E.W.* Ecology of Humic Substances in Freshwaters.– Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 440 p.
37. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. – Cambridge: Cambridge University Press. – 2002. – 434 p.
38. *Tipping E.* Modelling ion binding by humic acids // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1993. – V. 73. – P. 117-131.
39. *Town R.M.* Potentiometric stripping analysis and anodic-stripping voltammetry for measurement of copper (II) and lead (II) complexation by fulvic-acid-a comparative-study // *Fresenius journal of analytical chemistru.* – 1997. – V. 0357. – №7. – P. 950-957

*Український науково-дослідний  
гідрометеорологічний інститут, Київ*

**Осадчая Н.Н.**

### **Формы миграции гумусовых веществ в поверхностных водах**

*С использованием метода термодинамического моделирования изучены основные сосуществующие формы растворенных в воде гумусовых веществ (гуминовых- и фульвокислот (ФК)). Показано, что соотношение форм миграции гумусовых веществ определяется конкуренцией между главными катионами ( $\text{Ca}^{2+}$  и частично  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые являются слабыми комплексообразователями и ферумом, образующим с гумусовыми веществами прочные комплексные соединения. Определены условия равновесия комплексных соединений фульвокислот состава  $\text{CaФК}$  и  $(\text{Fe-OH-ФК})$ .*

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, фульвокислоты, комплексы, формы миграции.

**Osadcha N.M.**

### **Migration forms of humic substances in surface waters**

*The basic co-existing forms of humic substances dissolved in water (humic and fulvic acids (FA) have been studied by thermodynamic modelling. The ratio of humic substances migration forms, as it has been shown, is defined by a competition between the main cations ( $\text{Ca}^{2+}$  and partially  $\text{Mg}^{2+}$ ), being weak making complexes, and iron, forming with humic substances strong complexes. Balance conditions of the fulvic acids complexes having a structure  $\text{CaFA}$  and  $(\text{Fe-OH-FA})$  are defined.*

**Keywords:** humic acids, fulvic acids, complexes, migration forms.