

ГЕОХИМИЯ, ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 550.424.6:542

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТЕРБИЯ, ДИСПРОЗИЯ И ГОЛЬМИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

С.В. Борзенко¹, Е.М. Засухина^{1,2}, И.А. Фёдоров¹, В.И. Летунов², И.А. Комогорцева¹

¹ Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

² Забайкальский государственный университет, Чита, Россия



Изучено поведение диспрозия, гольмия и тербия в присутствии гуминовых кислот с использованием методов ультрафильтрации, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, инфракрасной спектрометрии и термодинамических расчетов. Установлено, что доля редкоземельных элементов, связанных гуминовыми кислотами, снижается с увеличением pH. Ограничение подвижности лантаноидов в растворе объясняется образованием комплексов с гуминовыми кислотами, сорбционными процессами и формированием слабо растворимых гидроксидов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, гуминовые кислоты, комплексообразование, сорбция

Введение

Геохимия редкоземельных элементов (REE) имеет большое значение для понимания процессов, протекающих на поверхности Земли и в ее недрах, так как в распределении их отдельных элементов не проявляется единого тренда [Elderfield et al., 1990; Арбузов и др., 2016]. Такое различное поведение REE обусловлено строением их атомов, а именно увеличением заряда атомного ядра в ряду от лантана к лютецию и как следствие, уменьшением ионного радиуса [Волков, 2016]. В результате REE подвергаются различным замещениям в узлах кристаллической решетки, проявляя при этом увеличение прочности связи REE-лиганд в водной среде из-за уменьшения ее длины и увеличения ковалентности в ряду лантаноидов от La к Lu [Elderfield et al., 1990].

Возможность фракционирования REE неоднократно отмечалась в работах [Харитонов и др., 2016; Чечель, 2016; Чудаев и др., 2017; Borzenko, Zamana, 2018, 2019]. Среди механизмов наиболее часто рассматриваются комплексообразование, сорбция и формирование труднорастворимых соединений [Дубинин, 2004; Борзенко и др., 2017]. В значительном количестве работ доказывается тот факт, что гидроксиды и карбонаты являются основными неорганическими комплексообразующими лигандами REE [De Baar et al., 1991; Johannesson et al., 1996; Liu, Byrne, 1998], но при этом не учитывается наличие в водах гумусовых веществ. Между тем гумусовое вещество представляет собой большую часть коллоидной фазы природных вод [Thurman, 1985], ограничивающей миграцию многих металлов в водах, в том числе REE, особенно элемен-

тов средней подгруппы MREE (от самария до гольмия) [Goldstein, Jacobsen, 1988].

Основной целью нашего исследования является установление доказательства возможности комплексообразования MREE с гуминовыми кислотами (НА) при разных значениях pH в присутствии производных угольной кислоты (CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-}). В связи с этим задачи исследования включали изучение поведения лантаноидов средней подгруппы на примере тербия, диспрозия и гольмия в водных средах в модельных растворах и природных водах оз. Доронинское с применением комплекса инструментальных, физических и расчетных методов.

Методология и методы исследования

В качестве методологического приема в настоящей работе использован подход, основанный на сравнительном анализе результатов термодинамических расчетов, физических и химико-аналитических методов исследования воспроизведенных в лабораторных условиях.

Модели, основанные на принципах термодинамики, предлагают интересную перспективу прогноза возможности комплексообразования REE с неорганическими и органическими лигандами и фракционирования REE в природных и техногенных водах. В связи с этим нами проведено исследование взаимодействия трех элементов, относящихся к подгруппе MREE – для установления факта возможности их комплексообразования с НА в модельных растворах при разных значениях pH в присутствии HCO_3^- , как считается, основных конкурентов в комплексообразовании за REE [Pourret et al., 2007].

В рамках эксперимента по изучению геохимических особенностей поведения REE были приготовлены растворы с различными вариациями pH и содержания матричных компонентов при постоянных значениях концентрации лантаноидов. Такой подход объясняется тем, что при изучении распределения REE в природных водах обнаружилось различное их поведение, особенно выделялась подгруппа MREE, содержания элементов которой находились в зависимости от количества в водах органического вещества и производных угольной кислоты [Борзенко и др., 2015].

В эксперименте вся используемая химическая посуда была обработана 20 %-м раствором HNO_3 (квалификации «х.ч.»), приготовленном на бидистиллированной воде, и выдерживалась в нем в течение 72 ч. Соли редкоземельных элементов (квалификации «х.ч.») высушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °C в течение 6 ч. Навески высушенных солей ($m(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3) = 0,1255$ г, $m(\text{Ho}(\text{NO}_3)_3) = 0,1264$ г, $m(\text{TbCl}_3) = 0,4775$ г) были взяты на аналитических весах второго класса точности и растворены в 15 %-х растворах HNO_3 («х.ч.») и HCl («х.ч.»). Для полноты растворения навесок растворы отстаивались в течение 72 ч.

Используемый в настоящем эксперименте препарат очищенных гуминовых кислот НА был получен из синтетического сырья (Aldrich™) и в соответствии с протоколом, описанным в работе [Vermeer et al., 1998], был беззольным, с элементным составом по массе: C = 55,8 %; O = 38,9 %; H = 4,6 %; N = 0,6 %. Концентрации REE в данном препарате составляют < 1 ppt; средняя молекулярная масса НА 23 кДа. Перед использованием препарат ресуспендировали в течение ночи в растворе электролита 0,001 моль/л NaCl при pH = 10, чтобы обеспечить наиболее полное растворение образца [Davranche et al., 2004].

Для эксперимента было приготовлено два матричных раствора, содержащих НА и NaHCO_3 («х.ч.») в разных концентрациях. Эти вещества растворялись в растворе NaOH («х.ч.») (1 моль/л) в ходе 6-часового перемешивания с помощью магнитной мешалки. Внесение разных количеств НА и NaHCO_3 обусловлено тем, что в природных водах чаще по мере увеличения содержания NaHCO_3 накапливается и гумусовое вещество [Замана, Борзенко, 2011].

Далее были сформированы две партии растворов в восьми полиэтиленовых контейнерах объемом 100 мл путем смешения матричных растворов с раствором MREE. Первая партия растворов содержала: НА – 3,46 мг/л; NaHCO_3 – 840 мг/л; а вторая НА 19,04 мг/л и NaHCO_3 – 4200 мг/л. Концентрация солей MREE в обеих партиях была одинаковой и составляла 0,114 мг/л ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$), 0,115 мг/л $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ и 0,955 мг/л (TbCl_3), а концентрация MREE – 0,05 мг/л (Dy и Ho) и 0,57 мг/л Tb. После

чего конечные модельные растворы в количестве 8 штук были сформированы путем подкисления или подщелачивания растворами HNO_3 (0,2 моль/л, 1 моль/л) и NaOH (0,1 моль/л) до значений pH 4, 6, 8 и 11. Водородный показатель измерялся комбинированным электродом на анализаторе жидкости «Эксперт 001-3-0.1» (Эконикс-Эксперт, Россия), который был откалиброван стандартными буферными растворами рабочих эталонов pH 2-го разряда с номинальными значениями 3,56; 4,01; 6,86; 9,18 и 12,43. Точность измерения составила $\pm 0,05$ ед. pH.

Далее модельные растворы перемешивались в течение 1 ч и отстаивались в течение 96 ч. Затем половина полученного объема каждого из растворов подвергалась ультрафильтрации через мембранные фильтры с размером пор 0,1 мкм марки «Владипор» на приборе для вакуумного фильтрования ПВФ-47/3НБ с узлом ресиверов. В профильтрованных и нефильтрованных растворах определялась массовая концентрация MREE методом ICP-MS с применением масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (PerkinElmer Inc., США) с использованием в качестве стандарта сертифицированного раствора Multi-Element Standard MES110901A (PerkinElmer Inc.). Отделенные ультрафильтрацией осадки НА и исходный эталон, взятый для эксперимента, были изучены на инфракрасном Фурье спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu, Япония) в таблетках с KBr. По данным [Nordén et al., 1993], в результате ультрафильтрации на фильтре остаются НА и их комплексные соединения с металлами.

Возможность образования комплексов REE с НА и неорганическими лигандами (производными угольной кислоты, гидроксидами, хлоридами и нитратами) проверялась с использованием программного комплекса MINTEQ (версия 3.1) [Felmy et al., 1984] со встроенной базой данных констант устойчивости комплексов металлов с гумусовым веществом SHM (Stockholm Humic Model) [Gustafsson, 2001].

Модель используется для оценки металло-гуминового комплекса, в том числе и с редкоземельными элементами. Одним из достоинств модели SHM является возможность использования как водных растворов гумусовых веществ, так и их твердой фазы.

Результаты исследования

Результаты исследования по содержанию MREE в разных средах методом ICP-MS представлены в табл. 1.

Отличия содержания MREE, полученных методом ICP-MS, от их количества в анализируемых навесках солей объясняются разбавлением растворов в результате доведения до определенного значения pH и погрешностью метода измерений. В соответствии с данными, полученными методом ICP-MS,

в двух сравниваемых партиях растворов до фильтрации и после нее количество MREE заметно снизилось в фильтратах с разным отношением концентраций $C_{MREE}:C_{HA}:C_{NaHCO_3}$. Согласно вышеуказанным

работам, снижение концентрации MREE в фильтрате обусловлено многими процессами, в том числе комплексообразованием, сорбцией, образованием слаборастворимых солей и др.

Таблица 1

Содержание MREE в модельных растворах до и после ультрафильтрации по результатам ICP-MS, мг/л

MREE content in model solutions before and after ultrafiltration according to ICP-MS, mg/L

Table 1

pH	Образец / Sample	Tb	Dy	Ho	Tb	Dy	Ho
		Первая партия / The first series			Вторая партия / The second series		
4	До фильтрования / Before filtration	0,333	0,038	0,040	0,347	0,041	0,041
	Фильтрат / Filtrate	0,213	0,025	0,027	0,228	0,027	0,027
6	До фильтрования / Before filtration	0,298	0,035	0,036	0,315	0,037	0,037
	Фильтрат / Filtrate	0,222	0,026	0,027	0,213	0,025	0,025
8	До фильтрования / Before filtration	0,319	0,038	0,038	0,298	0,038	0,039
	Фильтрат / Filtrate	0,282	0,033	0,034	0,240	0,032	0,033
11	До фильтрования / Before filtration	0,350	0,041	0,041	0,335	0,039	0,038
	Фильтрат / Filtrate	0,241	0,028	0,030	0,220	0,028	0,030

Для установления факта связывания MREE гуминовыми кислотами было выполнено ИК-спектрометрическое исследование отделенных ультрафильтрацией осадков и исходного препарата НА.

На рис. 1 видно, что на ИК-спектре исходного эталона препарата НА присутствует полоса поглощения при частоте колебаний $1\,724\text{ см}^{-1}$, свойственная карбонильной группе, которая может быть представлена альдегидами, кетонами и карбоновыми кислотами [Орлов, 1990].

Также наблюдается полоса в области $1\,643\text{ см}^{-1}$, отвечающая антисимметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона [Сильверстейн и др., 2012]. Интенсивность данных полос поглощения относительно одинакова, что может свидетельствовать о приблизительно равном количестве свободных и ионизированных карбоксильных групп в гуминовых кислотах.

При изучении ИК-спектров, полученных осадков НА в результате эксперимента с исходным препаратом, наблюдается смещение полосы поглощения карбонильной связи ($1\,724\text{ см}^{-1}$) в область $1\,750\text{--}1\,740\text{ см}^{-1}$, поскольку положение данной полосы сильно зависит от эффектов сопряжения, заместителей, водородных связей [Орлов, 1990], изменяющихся в силу вариаций условий эксперимента. Увеличение концентрации НА при том же количестве MREE и изменениях величины pH приводит к закономерному усилению интенсивности полосы в области $1\,750\text{--}1\,740\text{ см}^{-1}$. В то же время интенсивность полосы $1\,644\text{--}1\,641\text{ см}^{-1}$ по отношению к интенсивности полосы $1\,750\text{--}1\,745\text{ см}^{-1}$ остается прежней (рис. 2).

Данное обстоятельство позволяет предположить, что эта полоса поглощения ($1\,644\text{--}1\,641\text{ см}^{-1}$), как и в

случае эталона НА, отвечает карбоксилат-аниону образовавшихся соединений НА и MREE после введения последних в модельную систему. Присутствие MREE значительно не влияет на положение данной полосы, но изменяет ее вид – из широкой в случае спектра эталона НА она становится узкой, сохраняя интенсивность и вид при прочих вариациях эксперимента. Это совпадает с тем, что лантаноиды, благодаря высокому координационному числу трехзарядных ионов (от 6 до 12) с карбоновыми кислотами, образуют разнообразные по структуре прочные карбоксилатные комплексы с лигандами одной природы [Гавриков, 2016].

Это также согласуется и с выводами других авторов, изучавших образование комплексов НА–Ln [Sonke, Salters, 2006]. В работах [Tipping, 2002; Волков, 2016] указывается на подтвержденный факт, что карбоксильные группы являются основными центрами комплексообразования в НА для Ln^{3+} в природных водах рек и грунтовых вод, богатых органическими веществами. С учетом этого становится понятным, что при изменении условий (pH, концентрации, ионного окружения) полоса поглощения в диапазоне частот $1\,644\text{--}1\,641\text{ см}^{-1}$ значительно не изменит своего положения и интенсивности, что можно считать подтверждением прочного связывания гуминовыми кислотами MREE в условиях настоящего эксперимента.

Кроме того, авторами [Cook, Langford, 1999; Попов, 2004] указывается на образование стабильных комплексов гидроксильными спиртовыми и фенольными группами НА. На всех полученных ИК-спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области $3\,450\text{--}3\,390\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1), что показывает наличие межмолекулярных водородных связей в изучаемых структурах [Орлов, 1990].

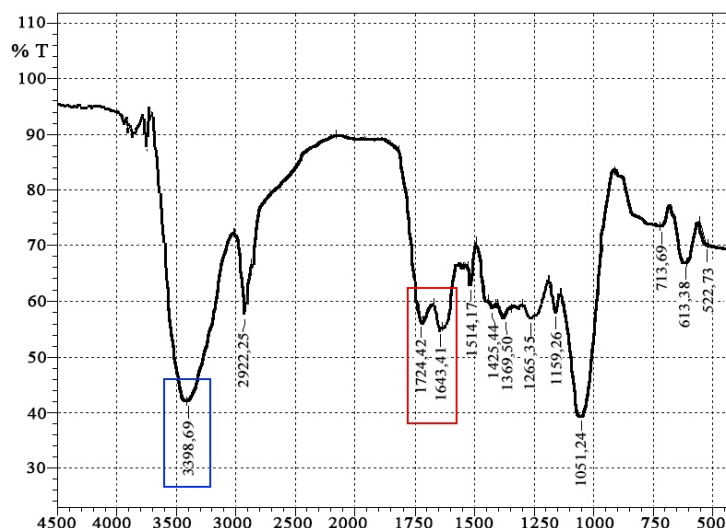


Рис. 1. ИК-спектр исходного препарата НА. Красным цветом выделены полосы поглощения, соответствующие колебаниям карбоксильной группы и карбоксилат-иона, синим – гидроксильной группы, связанной межмолекулярными водородными связями

Fig. 1. IR spectra of the original HA preparation. The absorption bands corresponding to fluctuations of the carboxyl group and the carboxylate ion are pointed out in red, and the hydroxyl group bound by intermolecular hydrogen bonds is pointed out in blue

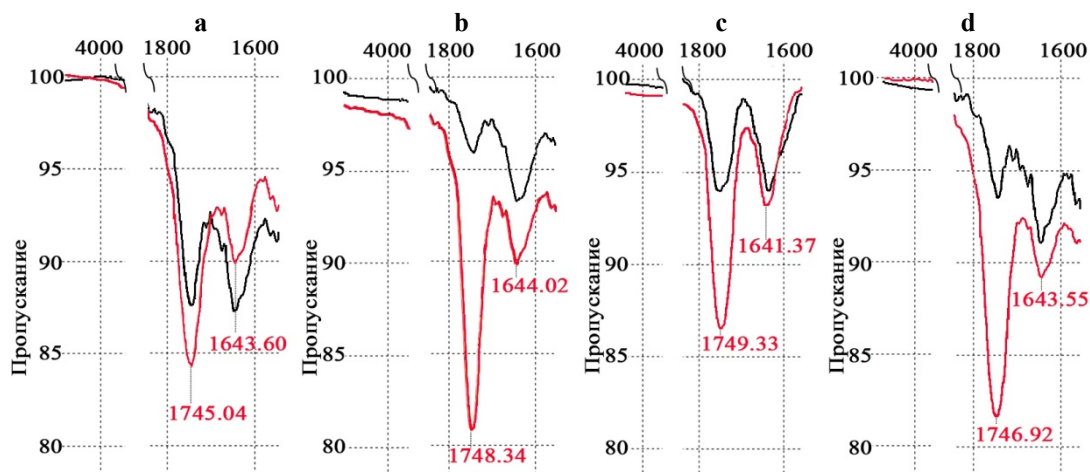


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров в диапазоне частот $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ осадков НА, отделенных ультрафильтрацией в процессе эксперимента: черные – спектры осадков первой партии эксперимента; красные – спектры осадков второй партии эксперимента
a – pH = 4; b – pH = 6; c – pH = 8; d – pH = 11

Fig. 2. Fragments of IR spectra in the frequency range of $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ HA sediments separated by ultrafiltration during the experiment: black – precipitation spectra of the first experiment series; red – precipitation spectra of the second experiment series

a – pH = 4; b – pH = 6; c – pH = 8; d – pH = 11

В условиях настоящего эксперимента однозначная идентификация образования соединений фенольными и спиртовыми гидроксильными группами с металлами невозможна, так как полоса поглощения валентных колебаний свободных OH-групп ($3700\text{--}3584\text{ см}^{-1}$) уменьшается за счет образования

водородных связей [Сильверстейн и др., 2012]. Таким образом, ИК-спектрометрический метод подтверждает возможность образования соединений MREE с гуминовыми кислотами.

Экспериментальные данные, основанные на термодинамических расчетах, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные формы миграции MREE в модельных растворах по MINTEQ, мол. %

Table 2

Basic forms of MREE migration in model solutions according to MINTEQ, mol. %

Форма миграции / Migration form	Первая партия / The first series				Вторая партия / The second series			
	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 11	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 11
Tb ³⁺	58,3	3,2	<0,1	<0,1	2,5	0,2	<0,1	<0,1
TbHCO ₃ ²⁺	1,5	4,2	<0,1	<0,1	<0,1	1,0	<0,1	<0,1
Tb(CO ₃) ₂ ⁻	<0,1	1,3	36,5	58,1	<0,1	1,0	32,2	45,2
TbCO ₃ ⁺	0,1	14,5	4,213	0,1	<0,1	2,5	0,8	<0,1
HA–Tb	40,1	76,9	59,2	41,8	97,4	95,4	66,9	54,8
Dy ³⁺	56,6	2,7	<0,1	<0,1	1,6	0,2	<0,1	<0,1
DyHCO ₃ ²⁺	1,6	4,6	<0,1	<0,1	<0,1	1,0	<0,1	<0,1
Dy(CO ₃) ₂ ⁻	<0,1	1,7	43,2	63,2	<0,1	1,2	36,6	46,3
DyCO ₃ ⁺	0,1	18,0	4,7	0,1	<0,1	2,9	0,9	<0,1
HA–Dy	41,7	73,1	52,1	36,7	98,3	94,6	62,5	53,6
Ho ³⁺	54,3	2,6	<0,1	<0,1	1,5	0,2	<0,1	<0,1
HoHCO ₃ ²⁺	1,4	4,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	<0,1	<0,1
Ho(CO ₃) ₂ ⁻	<0,1	2,0	46,6	62,9	<0,1	1,3	37,3	43,2
HoCO ₃ ⁺	0,1	17,2	4,0	0,1	<0,1	2,5	0,7	<0,1
HA–Ho	44,2	74,0	49,4	37,0	98,5	95,2	62,0	56,7

Согласно расчетам, значение активности комплексных соединений MREE с хлорид- и нитрат-ионами относительно низкое ($>10^{-12}$) на всем диапазоне pH и содержаний основных анионов. Анализ данных показал, что в первой партии растворов в наиболее кислой среде MREE присутствуют преимущественно в виде Ln^{3+} , на долю органического комплекса в среднем приходится 41,3 мол. % с максимальной концентрацией для соединений HA–Ho. Дальнейшее увеличение pH раствора до 6 приводит к доминированию доли гуминового ассоциата HA–Ln с максимумом содержания для HA–Tb. С подщелачиванием раствора в значительных количествах образуются карбонатные комплексы лантаноидов с максимальным их содержанием при pH = 11 в первой экспериментальной партии. При этом соотношение между органическими и неорганическими соединениями для каждого в отдельности MREE различно. Такое разное поведение лантаноидов обусловлено тем, что они являются элементами-гидролизатами, при этом первый элемент группы лантаноидов лантан (La) гидролизуются при pH = 8, а последний в этом ряду – лютеций (Lu) – при pH = 6,2 [Дубинин, 2004]. Отсюда в одних и тех же средах наблюдается разная устойчивость комплексов в ряду Tb–Dy–Ho.

По данным О. Пурре и соавт. [Pourret et al., 2007], органические комплексы лантаноидов доминируют в промежуточном диапазоне pH от 4 до 8, тогда как карбонатный комплекс $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ является преобладающим исключительно в щелочной среде (pH > 8). Полученные результаты термодинамических расчетов видообразования MREE отличаются от их результатов в указанных выше работах в отношении

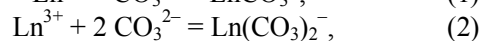
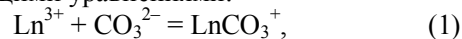
конкуренции между гуминовыми веществами и карбонатами в комплексообразовании с MREE в зависимости от pH раствора и содержания матричных компонентов.

Согласно термодинамическим расчетам, в кислой среде ассоциат типа HA–Ln конкурирует с аква ионом Ln^{3+} , а в щелочной – с $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ (рис. 3). При этом с ростом концентрации HA и HCO_3^- при неизменных концентрациях MREE в растворе с pH = 4 соотношение содержания $\text{C}_{\text{Ln}^{3+}}$: $\text{C}_{\text{HA-Ln}}$ существенно меняется в пользу органического ассоциата, доля которого постепенно снижается с ростом pH раствора. Относительное количество карбонатных ассоциатов остается ниже, чем в эксперименте с первой партией.

Высокая степень комплексообразования MREE с HA может быть объяснена депротонированием карбоновых и фенольных поверхностных групп HA, что является классической особенностью комплексообразования ионов металлов гуминовыми кислотами [Fairhurst et al., 1995].

В отношении карбонатных комплексов отчетливо проявляется зависимость концентрации LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ от pH раствора. Концентрация LnCO_3^+ снижается с увеличением pH, тогда как $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, напротив, увеличивается (рис. 4).

Возможность образования основных конкурирующих между собой карбонатных соединений описывается следующими уравнениями:



из которых следует, что для формирования $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ необходима более высокая концентрация ионов CO_3^{2-} . Понятно, что с ростом концентрации последнего рас-

тет и pH среды, отсюда проявляется согласованность между значениями этих параметров.

Ограничение подвижности MREE в растворе объясняется их сорбцией на твердые частицы в результате формирования ионных пар на поверхности частиц и соосаждением с твердыми фазами [Дубинин, 2004]. Согласно термодинамическим расчетам, с увеличением содержания НА и pH раствора количество сорбированных MREE возрастает (табл. 3).

Более того, с ростом значения pH раствора появляется возможность образования слабо растворимых гидроксидов REE [Чиркст и др., 2010], которые могут легко сорбироваться на поверхности НА и совместно выпадать в осадок. Как показали термодинамические расчеты, при pH = 11 и относительно высоких концентрациях производных угольной кислоты раствор насыщается слабо растворимыми гидроксидами (табл. 4).

По данным [Чиркст и др., 2011], кристаллизация осадков гидроксидов протекает из очень разбавленных растворов с концентрацией менее 10^{-3} М, т.е. в условиях низких пересыщений.

Проведенные исследования на модельных растворах позволили объяснить причину неоднозначного поведения REE в водной толще содового оз. Доронинское (Забайкальский край). При его исследовании обнаружено, что концентрация MREE изменялась от 3,57 в поверхностном до 2,97 мкг/л в придонном слое воды (табл. 5), при этом в каждом слое содержание MREE оказалось ниже, чем содержание LREE (от лантана до неодима) и HREE (от эрбия до лутетия).

В объяснение резкого снижения содержания MREE в водной толще озера положены термодинамические расчеты, выполненные по аналогии с модельными растворами с учетом присутствия в воде НА, производных угольной кислоты ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 12 г/л) и pH (pH 9,75) [Borzenko et al., 2017]. Расчет видообразования лантаноидов показал, что основной формой миграции в воде являются комплексные соединения НА–Ln, доля которых в ряду La–Lu увеличивается с незначительным снижением для Gd (рис. 5, а).

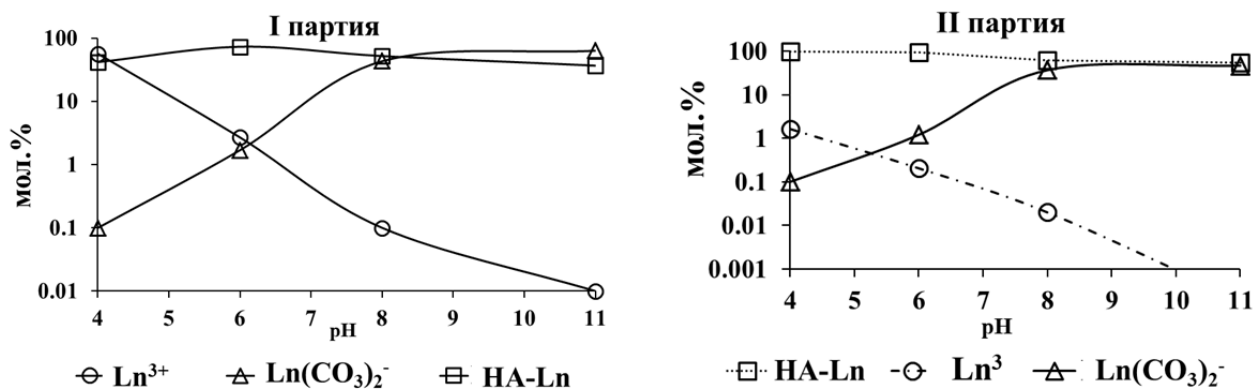


Рис. 3. Распределение содержания основных форм миграции лантаноидов относительно pH в первой и второй экспериментальной партиях растворов

Fig. 3. Distribution of the main forms of lanthanides migration with respect to pH in the first and second experimental series of solutions

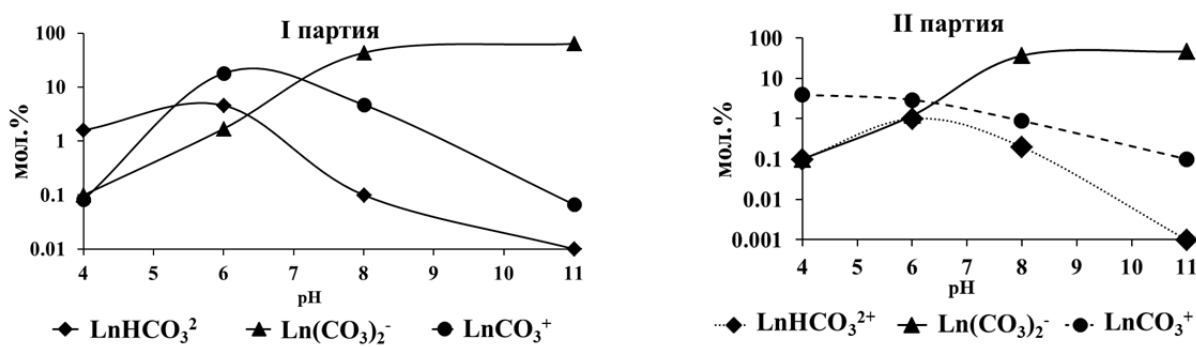


Рис. 4. Распределение содержания карбонатных ассоциатов лантаноидов относительно pH в первой и второй экспериментальной партиях растворов

Fig. 4. Distribution of the carbonate associates content of lanthanides with respect to pH in the first and second experimental series of solutions

Таблица 3

Доля сорбированных ионов MREE по MINTEQ, мол. %

Table 3

Proportion of sorbed MREE ions according to MINTEQ, mol. %

Ион / Ion	Первая партия / The first series				Вторая партия / The second series			
	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 11	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 11
Tb ³⁺	3,9	9,3	9,8	11,4	6,0	8,1	9,5	21,8
Dy ³⁺	6,2	15,4	14,6	15,7	8,5	12,9	13,6	28,1
Ho ³⁺	7,6	19,4	17,5	20,5	9,4	14,6	15,7	34,5

Таблица 4

Индексы насыщения модельных растворов слабо растворимыми соединениями MREE по MINTEQ

Table 4

Saturation indices of model solutions with respect to weakly soluble compounds MREE according to MINTEQ

Соединение / Compound	Первая партия / The first series			Вторая партия / The second series		
	pH = 6	pH = 8	pH = 11	pH = 6	pH = 8	pH = 11
Tb(OH) ₃	-5,104	-1,634	4,061	-6,563	-3,027	2,907
Dy(OH) ₃	-6,577	-3,157	2,501	-8,057	-4,568	1,321
Ho(OH) ₃	-6,192	-2,821	2,803	-7,720	-4,256	1,595

Таблица 5

Содержание REE (мкг/л) и HA (мг/л) в водной толще оз. Доронинское

Table 5

The content of REE (µg/L) and HA (mg/L) in the water column of the lake Doroninskoe

REE и HA / REE and HA	Глубина, м / Depth, m				
	1,3	2	3	4	5,2
La	0,21	0,14	0,1	0,09	0,08
Ce	0,83	0,58	0,41	0,37	0,63
Pr	0,07	0,051	0,039	0,03	0,043
Nd	0,4	0,28	0,2	0,18	0,31
Sm	0,091	0,06	0,04	0,04	0,067
Eu	0,061	0,041	0,032	0,03	0,043
Gd	0,1	0,072	0,054	0,05	0,13
Tb	0,022	0,02	0,01	0,01	0,018
Dy	0,23	0,16	0,11	0,1	0,18
Ho	0,077	0,05	0,04	0,03	0,065
Er	0,38	0,27	0,19	0,17	0,35
Tm	0,088	0,06	0,04	0,04	0,085
Yb	0,83	0,58	0,41	0,37	0,79
Lu	0,17	0,12	0,08	0,08	0,17
LREE	1,51	1,06	0,74	0,67	1,07
MREE	0,58	0,41	0,29	0,26	0,50
HREE	1,48	1,03	0,72	0,65	1,40
MREE	3,57	2,50	1,75	1,57	2,97
HA	184	192	185	180	203

Карбонатные формы в виде $\text{Ln}(\text{CO}_3)^{2-}$ для элементов в ряду La–Gd присутствуют в количестве 1–2 %, с приближением к Lu их количество снижается до 0,1 %.

Снижение концентрации от зеркала воды ко дну объясняется возможностью насыщения вод относительно $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Согласно расчетам, значение индекса насыщения Sat. Index наиболее высокое для элементов MREE (рис. 5, b). Также в больших количествах они сорбируются HA (рис. 5, c).

Отсюда MREE в меньшем количестве накапливаются в водной толще озера. Конечно, природные системы более сложные, чем система, рассматриваемая в модели, и другие компоненты могут играть важную роль в определении поведения REE. В целом результаты этого исследования показывают, что для лучшего понимания поведения REE следует наиболее полно учитывать геохимические параметры, которые определяют условия их фракционирования.

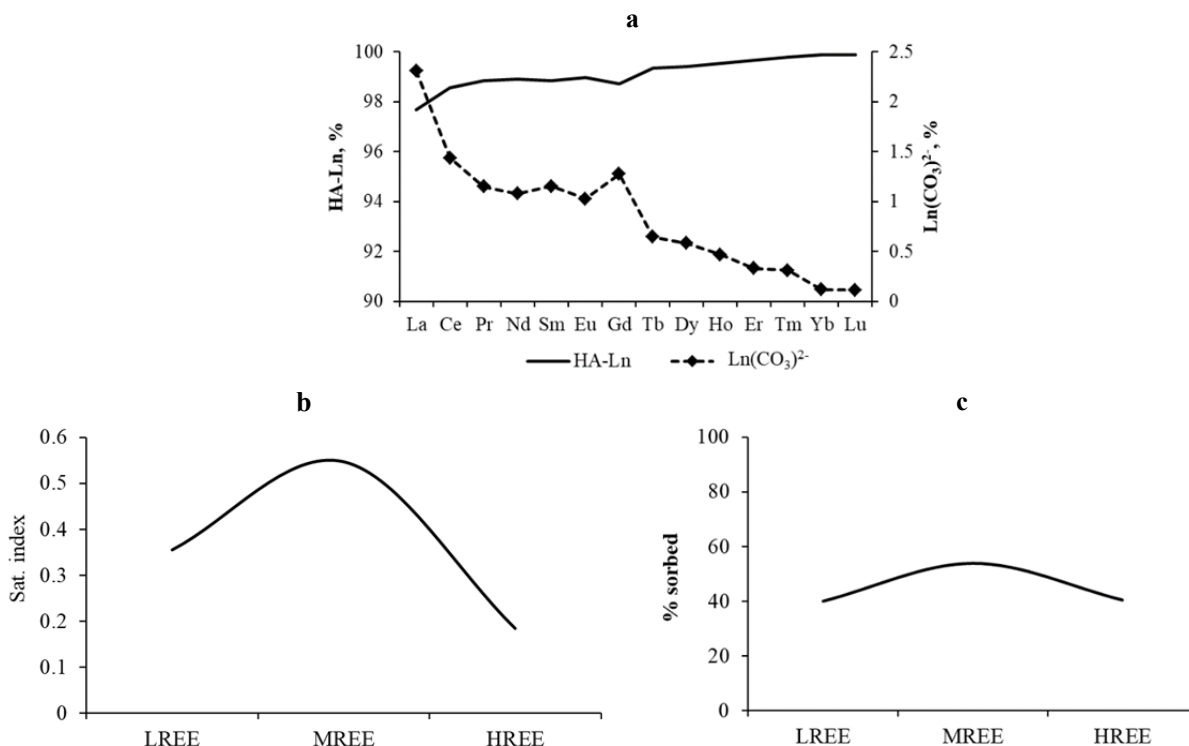


Рис. 5. Основные формы миграции (а), значение Sat. Index (b) и доля сорбированных НА (с) лантаноидов в воде оз. Доронинское

Fig. 5. The main forms of migration (a), the value of Sat. Index (b) and the proportion of lanthanides sorbed on (c) in water Lake Doroninskoe

Закключение

Изучено поведение лантаноидов средней подгруппы (Tb, Dy и Ho) в водных средах на модельных растворах с применением комплекса инструментальных, физических и расчетных методов. Эксперименты по комплексообразованию НА–Ln проводились при различных pH условиях (от 4 до 11), содержаниях гуминовых кислот и производных угольной кислоты. Различия в поведении MREE в ряду Tb–Dy–Ho определяется как строением их атомов, так и свойствами гуминовых кислот и кислотно-щелочными условиями среды, содержанием гуминовых кислот и карбонат-ионов.

Полученные экспериментальные данные показали, что ограничение подвижности лантаноидов в растворе связано с возможностью образования комплексных

соединений с гуминовыми кислотами, сорбцией на твердые частицы, образованием в щелочных условиях слаборастворимых гидроксидов состава $\text{Ln}(\text{OH})_3$ и их соосаждением с твердой фазой НА.

Проведенные исследования расширили границы понимания поведения REE в водах обогащенных органическим веществом. Анализ распределения REE в водной толще оз. Доронинское подтвердил возможность образования органических комплексов с преимуществом для MREE и осаждения их в виде гидроксидов, сорбированных органическим веществом.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по теме № FUFR-2021-0006 «Геоэкология водных экосистем Забайкалья в условиях современного климата и техногенеза, основные подходы к рациональному использованию вод и их биологических ресурсов».

ЛИТЕРАТУРА

- Арбузов С.И., Ильенко С.С., Машенькин В.С., Сунь Ю., Жао Ц., Блохин М.Г., Иванов В.В., Зарубина Н.В. Редкоземельные элементы в позднелавозойских углях Северной Азии (Сибирь, Северный Китай, Монголия, Казахстан) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 8. С. 74–88.
- Борзенко С.В., Замана Л.В., Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в водах и донных осадках минеральных озер Восточного Забайкалья (Россия) // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 4. С. 306–321.

Борзенко С.В., Замана Л.В., Усманов М.Т. Распределение редкоземельных элементов в минеральных озерах юго-восточного Забайкалья // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами : материалы 2-й Всероссийской конференции с международным участием. Владивосток : Дальнаука, 2015. С. 238–241.

Волков И.В. Реакции микроэлементов с гуминовыми кислотами как основа сорбционной дезактивации и очистки техногенных отходов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2016.

Гавриков А.В. Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2016.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. Т. 4. С. 339–349.

Замана Л.В., Борзенко С.В. Элементная сера в рапе озера Доронинское (Восточное Забайкалье) // Доклады Академии наук. 2011. Т. 438, № 4. С. 515–518.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М. : МГУ, 1990. 325 с.

Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб. : СПбГУ, 2004. 248 с.

Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. : БИНОМ, 2012. 557 с.

Харитонов Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35, № 2. С. 68–82.

Чечель Л.П. Особенности распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 12-6. С. 983–988.

Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В. Энергии Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 12. С. 2241–2244.

Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана (III) и гольмия (III) // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 11. С. 2011–2014.

Чудаев О.В., Харитонов Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Калитина Е.Г. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий. Владивосток : Дальнаука, 2017. 152 с.

Borzenko S.V., Zamana L.V. REE in waters and bottom sediments of salt lakes of Southeastern Transbaikalia, Russia. 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference), series of books: e3s web of conferences. 2019. V. 98. 01004.

Borzenko S.V., Zamana L.V., Usmanova L.I. Basic formation mechanisms of the Lake Doroninskoye soda water (East Siberia, Russia) // Acta Geochimica. 2018. V. 37. No. 4. С. 546–558.

Cook R.L., Langford R.L. A biogeopolymeric view of humic substances with application to paramagnetic metal effects on ¹³C NMR. // Understanding humic substances: Advanced methods, properties and applications / eds. by E.A. Ghabbour, G. Davies. London : The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 1999. P. 31–48.

Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. V. 277. P. 271–279.

De Baar H.J. W., Schijf J., Byrne R.H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. 1991. V. 28. P. 357–373.

Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990. V. 54. P. 971–991.

Fairhurst A.J., Warwick P., Richardson S. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1995. V. 99, No. 2–3. P. 187–199.

Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. MINTEQA – A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. Athens, GA : U.S. Environmental Protection Agency, 1984. 98 p.

Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth and Planetary Science Letters. 1988. V. 89. No. 1. P. 35–47.

Gustafsson J.P. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 244, No. 1. P. 102–112.

Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., Lyons W.B. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions // Earth and Planetary Science Letters. 1996. V. 139. P. 305–319.

Liu X., Byrne R.H. Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate using ICP-Mass Spectrometry // Journal of Solution Chemistry. 1998. V. 9. P. 803–815.

Nordén M., Ephraïm J.H., Allard B. The binding of strontium and europium by an aquatic fulvic acid-ion exchange distribution and ultrafiltration studies // Talanta. 1993. V. 40, No. 9. P. 1425–1432.

Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. Competition between Humic Acid and Carbonates for Rare Earth Elements Complexation // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. V. 305, No. 1. P. 25–31.

Sonke J.E., Salters V.J.M. Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 1495–1506.

Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht, The Netherlands: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publ., 1985. 489 p.

Tipping E. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. 434 p.

Vermeer A.W.P., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and Electrostatic Interactions // Langmuir. 1998. V. 14. P. 2810–2819.

Авторы:

Борзенко Светлана Владимировна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией геоэкологии и гидрогеохимии, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

E-mail: svb_64@mail.ru

Засухина Екатерина Михайловна, студент, Забайкальский государственный университет, Чита, Россия.

E-mail: ekat.zasukhina@mail.ru

Фёдоров Игорь Андреевич, младший научный сотрудник, лаборатория геоэкологии и гидрогеохимии, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: fedorowia@gmail.com

Летунов Виталий Иванович, кандидат химических наук, профессор, кафедра химии, Забайкальский государственный университет, Чита, Россия.

E-mail: letunovvi@gmail.com

Комогорцева Ирина Александровна, ведущий инженер, лаборатория геоэкологии и гидрогеохимии, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

E-mail: komogorcevai@bk.ru

Geosphere Research, 2021, 4, 62–72. DOI: 10.17223/25421379/21/5

S.V. Borzenko¹, E.V. Zasukhina², I.A. Fedorov¹, V.I. Letunov², I.A. Komogortseva¹

¹ *Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia*

² *Transbaikal State University, Chita, Russia*

GEOCHEMICAL FEATURES OF THE BEHAVIOR OF TERBIUM, DISPROSIUM, AND HOLMIUM IN AQUATIC MEDIUM IN THE PRESENCE OF HUMIC ACIDS (EXPERIMENTAL DATA)

Behavior of rare earth elements in model solutions has been studied in this article using the example of dysprosium, holmium and terbium in the presence of humic acids. The research has been carried out using ultrafiltration, inductively coupled plasma mass spectrometry, infrared spectrometry methods, together with thermodynamic calculations. The solutions of different pH values and different content of matrix components at constant values of the concentration of lanthanides were prepared to study the geochemical features in the behavior of rare-earth elements. The value of the activity of complex compounds of rare-earth elements with chloride and nitrate ions is relatively low over the entire pH range and the content of matrix components. The considered elements in an acidic medium with the pH value 4 are mainly present in the form of aqua ions Ln^{3+} . The pH value 6 leads to the dominance of the fraction of their humic associate HA-Ln with the maximum content in terbium in the solution. When the solution is made alkaline, carbonate complexes of $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ lanthanides are formed in significant amounts with their maximum content at the pH value 11. The ratio between organic and inorganic compounds for each element is different. Thermodynamic calculations prove that the limitation of mobility in a solution of dysprosium, holmium and terbium occurs due to their sorption by humic acids, the formation of poorly soluble hydroxides $\text{Ln}(\text{OH})_3$ and their precipitation. With the help of thermodynamic calculations, anomalously low concentrations of rare earth elements of the MREE are explained in comparison with the content of elements of LREE and HREE subgroups in the water column of Lake Doroninskoye. The calculation of the speciation of lanthanides shows that the main form of migration in water is complex organic compounds of lanthanides, the proportion of which in the La–Lu series increases with an insignificant decrease in the Gd concentration. The MREE downward concavity displayed by REE–HA complexation pattern determined in this study compares well with results from REE–fulvic acid (FA) and REE–acetic acid complexation studies. This similarity in the REE complexation pattern suggests that carboxylic groups are the main binding sites of REE in HA. The $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ carbonate forms are present in incommensurably small amounts, and, on the contrary, decrease in the La–Lu series. The decrease in the concentration of lanthanides from the water surface to the bottom is explained by the possibility of water saturation relative to $\text{Ln}(\text{OH})_3$ with the highest saturation index for MREE elements; they are also sorbed in large quantities by humic acids. The results presented in this study show that, before running speciation models, it is essential to know the proportion of organics that is active in complexing REE in a given water sample. This requirement could severely complicate the use of models to assess the role of organics in controlling the speciation of REE in natural waters.

Key words: rare earth elements, humic acids, complexation, sorption

References

- Arbuzov S.I., Ilyenok S.S., Mashenkin V.S., Sun Yu., Zhao Ts., Blokhin M.G., Ivanov V.V., Zarubina N.V. Rare-earth elements in Late Paleozoic coals of Northern Asia (Siberia, Northern China, Mongolia, Kazakhstan) // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2016. V. 327. No 8. pp. 74–88. In Russian
- Borzenko S.V., Zamana L.V., Zarubina O.V. Distribution of rare earth elements in waters and bottom sediments of mineralized lakes in the eastern transbaikal region (Russia) // *Lithology and Mineral Resources*. 2017. V. 52. No 4. pp. 263–277.
- Borzenko S.V., Zamana L.V., Usmanov M.T. *Raspredelenie redkozemel'nykh elementov v mineral'nykh ozerakh Yugo-Vostochnogo Zabajkal'ya* [Distribution of rare earth elements in mineral lakes of South-Eastern Transbaikalia] // *Water-Rock Interaction: Geological Evolution: Proc. of the 2d Rus. Sci. Conf. with Int. Part*. Vladivostok: Dalnauka, 2015. pp. 238–241. In Russian
- Volkov I.V. *Reaktsii mikroelementov s guminovymi kislotami kak osnova sorbtsionnoi dezaktivatsii i ochistki tekhnogennykh ot-khodov: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk* [Reactions of trace elements with humic acids as the basis for sorption decontamination and purification of industrial waste: abstract of thesis ... candidate of chemical sciences]. Ekaterinburg, 2016. In Russian
- Gavrikov A.V. *Kompleksy REE s anionami karbonovykh kislot, so-derzhashchikh metalloorganicheskie proizvodnye tsimantrena i benkhrotrena: sin-tez, struktura i fiziko-khimicheskie svoistva: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk* [Complexes of REE with anions of carboxylic acids containing organometallic derivatives of cymantrene and benchrotrene: synthesis, structure and physicochemical properties: abstract of thesis ... candidate of chemical sciences]. Moscow, 2016. In Russian
- Dubin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean // *Lithology and Mineral Resources*. 2004. V. 39. No 4. pp. 289–307.
- Zamana L.V., Borzenko S.V. Elemental sulfur in the brine of lake Doroninskoye (Eastern Transbaikalia) // *Doklady Earth Sciences*. 2011. V. 438. No 2. pp. 775–778.
- Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii* [Soil humic acids and the general theory of humification]. Moscow: MGU, 1990. 325 p. In Russian
- Popov A.I. *Guminovye veshchestva: svoistva, stroenie, obrazovanie* [Humic substances: properties, structure, formation]. St. Petersburg: SPbGU, 2004. 248 p. In Russian
- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 2005. 512 p.

- Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Aleksandrov I.A., Bragin I.V. REE geochemistry in groundwater of the Sikhotealin fold region (Russian Far East) // *Russian Journal of Pacific Geology*. 2016. V. 10. No 2. pp. 141–154.
- Chechel L.P. Features of distribution and fractionation of REE in technogenic waters of tungsten deposits of Eastern Transbaikalia // *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2016. No 12–6. pp. 983–988.
- Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V. Gibbs energies of formation of hydroxides of lanthanides and yttrium // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010. V. 84. No 12. pp. 2047–2050.
- Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Thermodynamics of formation of hydroxides and hydroxocomplexes of lanthanum (III) and holmium (III) // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011. V. 85. No 11. pp. 1872–1875.
- Chudaev O.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kalitina E.G. *Geokhimicheskie osobennosti povedeniya redkozemel'nykh elementov v vodakh Dal'nego Vostoka Rossii v usloviyakh prirodnnykh i antropogennykh anomalii* [Geochemical features of the rare-earth elements behavior in the Russian Far East waters under natural and anthropogenic anomalies]. Vladivostok: Dalnauka, 2017. 152 p. In Russian.
- Borzenko S.V., Zamana L.V. REE in waters and bottom sediments of salt lakes of Southeastern Transbaikalia, Russia // 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference), series of books: E3S web of conferences. 2019. V. 98. 01004.
- Borzenko S.V., Zamana L.V., Usmanova L.I. Basic formation mechanisms of the Lake Doroninskoye soda water (East Siberia, Russia) // *Acta Geochimica*. 2018. V. 37. No 4. pp. 546–558.
- Cook R.L., Langford R.L. A biogeopolymeric view of humic substances with application to paramagnetic metal effects on ¹³C NMR // *Understanding humic substances: Advanced methods, properties and applications* / Eds. E. A. Ghabbour, G. Davies. London: The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 1999. pp. 31–48.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 277. pp. 271–279.
- De Baar H.J. W., Schijf J., Byrne R.H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1991. V. 28. pp. 357–373.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. V. 54. pp. 971–991.
- Fairhurst A.J., Warwick P., Richardson S. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. V. 99. No 2–3. pp. 187–199.
- Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. MINTEQA – A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. Athens, GA.: U.S. Environmental Protection Agency, 1984. 98 p.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // *Earth and Planetary Science Letters*. 1988. V. 89. No 1. pp. 35–47.
- Gustafsson J.P. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. V. 244. No 1. pp. 102–112.
- Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., Lyons W.B. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions // *Earth and Planetary Science Letters*. 1996. V. 139. pp. 305–319.
- Liu X., Byrne R.H. Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate using ICP-Mass Spectrometry // *Journal of Solution Chemistry*. 1998. V. 9. pp. 803–815.
- Nordén M., Ephraïm J.H., Allard B. The binding of strontium and europium by an aquatic fulvic acid-ion exchange distribution and ultrafiltration studies // *Talanta*. 1993. V. 40. Iss. 9. pp. 1425–1432.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. Competition between Humic Acid and Carbonates for Rare Earth Elements Complexation // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V. 305. No 1. pp. 25–31.
- Sonke J.E., Salters V.J.M. Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. pp. 1495–1506.
- Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht, The Netherlands: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publ., 1985. 489 p.
- Tipping E. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge: Cambridge University Press. 2002. 434 p.
- Vermeer A.W.P., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and Electrostatic Interactions // *Langmuir*. 1998. V. 14. pp. 2810–2819.

Author's:

Borzenko Svetlana V., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Leading Researcher, Head of Geoecology and Hydrogeochemistry Laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: svb_64@mail.ru

Zasukhina Ekaterina M., student, Transbaikalian State University, Chita, Russia.

E-mail: ekat.zasukhina@mail.ru

Fedorov Igor A., Junior Researcher, Geoecology and Hydrogeochemistry Laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: fedorowia@gmail.com

Lетунов Vitaliy I., Cand. Sci. (Chemistry), Professor, Chemistry department, Transbaikalian State University, Chita, Russia.

E-mail: letunovvi@gmail.com

Комогортсева Irina A., Leading Engineer, Geoecology and Hydrogeochemistry Laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: komogorcevai@bk.ru