

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE  
VIDES ZINĀTNES NODAĻA



Diāna Dūdare

**KŪDRAS HUMĪNSKĀBJU  
MIJIEDARBĪBA  
AR METĀLISKIEM ELEMENTIEM**

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai ģeogrāfijā, vides zinātnes nozarē,  
dabas aizsardzības apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs:  
prof. *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļā laika posmā no 2011. gada līdz 2015. gadam.



## IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Eiropas Sociālā fonda projekts “Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr.2009/0138/IDP/1.1.2.1.2./09/ IPIA/VIAA/004

Valsts pētījumu programma “Meža un zemes dziļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (ResProd)”

Eiropas Sociālā fonda projekts “Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa Latvijas purvu un to resursu izpētei, ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai (PuReST)”

Nr. 2014/0009/IDP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044

Darba zinātniskais vadītājs: prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

Promocijas padomes sastāvs:

prof. *Dr. biol.* **Viesturs Melecis** (Latvijas Universitāte, LU Bioloģijas institūts), padomes priekšsēdētājs

prof. *Dr. geogr.* **Olģerts Nikodemus** (Latvijas Universitāte), padomes priekšsēdētāja vietnieks

asoc. prof. *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe** (Latvijas Universitāte), padomes sekretāre

prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš** (Latvijas Universitāte)

prof. *Dr. chem.* **Arturs Viksna** (Latvijas Universitāte)

*Dr. geogr.* **Raimonds Kasparinskis** (Latvijas Universitāte)

Recenzenti:

prof. *Dr. chem.* **Arturs Viksna**, Latvijas Universitāte

*Dr. biol.* **Anita Osvalde**, Bioloģijas Institūts, Latvijas Universitāte

*Dr. geol.* **Juris Soms**, Daugavpils Universitāte

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Vides zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2015. gada 30. jūnijā plkst. 14:00 Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē (Alberta ielā 10, Rīgā).

LU Vides zinātņu nozares promocijas padomes priekšsēdētājs:

prof. *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**

Promocijas padomes sekretāre:

asoc. prof. *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**

© Latvijas Universitāte, 2015

© Diāna Dūdare, 2015

ISBN 978-9934-18-015-6

# SATURS

<b>DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI .....</b>	<b>5</b>
<b>ANOTĀCIJA .....</b>	<b>6</b>
<b>IEVADS .....</b>	<b>7</b>
<b>1. LITERATŪRAS APSKATS .....</b>	<b>13</b>
1.1. Humusvielas, to veidošanās un īpašības .....	13
1.2. Humusvielu izdališanas metodes .....	19
1.3. Humusvielu uzbūve .....	20
1.4. Humusvielu funkcijas vidē .....	24
1.5. Humusvielu mijiedarbības raksturojums ar metālu joniem .....	25
1.6. Kompleksveidošanās procesa modeļi .....	29
1.7. Metālu saturs humusvielās .....	30
1.8. Humusvielu – metālu jonu mijiedarbības izpētes metodes .....	32
1.9. Humusvielu izcelsmes ietekme uz mijiedarbību ar metālu joniem .....	35
1.10. Humusvielu izmantošana piesārņotu teritoriju rekultivācijā .....	37
<b>2. MATERIĀLI UN METODES .....</b>	<b>39</b>
2.1. Paraugu ievākšanas vietu raksturojums .....	39
2.2. Izmantotie materiāli .....	40
2.3. Elementsastāva analīze .....	41
2.4. Potenciometrijas izmantošana humīnskābju – metālu kompleksveidošanās izpētei .....	41
2.5. Humīnskābju sastāvā ietilpstošo mikroelementu analīze .....	42
2.6. Infrasarkanā spektru uzņemšana un analīze .....	43
2.7. Kopējā skābuma noteikšana .....	43
2.8. Karsēšanas zudumu noteikšana .....	44
2.9. Humīnskābju modificēšana .....	44
2.10. Metālu un nanodaļiņu sorbcija uz humusvielām .....	45
2.11. Kopējā organiskā oglekļa noteikšana .....	46
2.12. Datu statistiskā apstrāde .....	46
<b>3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA .....</b>	<b>47</b>
3.1. Pētīto humīnskābju raksturojums .....	47
3.1.1. Pētāmo purvu kūdras īpašību raksturojums .....	47
3.1.2. Kūdras humīnskābju elementsastāva analīze .....	52
3.2. Metālu saturs pētīto purvu kūdras humīnskābēs .....	59
3.2.1. Korelācijas analīze starp elementiem Eipura, Dižpurva, Dzelves purvu kūdrā un humīnskābēs .....	60
3.3. Metālu un nemetālu izplatības raksturs pētīto purvu kūdrā un humīnskābēs .....	63
3.4. Ķīmisko elementu akumulāciju kūdrā un tās humusvielās ietekmējošie faktori ..	77

---

3.5. Humīnskābju – metālu kompleksu raksturojums .....	85
3.6. Humīnskābju – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi .....	90
3.6.1. Dažādas izcelsmes humusvielu – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi .....	94
3.6.2. Modificētu humusvielu – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi .....	96
3.7. Metālu sorbcija uz humusvielām .....	96
3.7.1. Metālu sorbcija uz imobilizētām humusvielām .....	96
3.7.2. Dažādas izcelsmes humusvielu sorbcija uz nanodaļiņām .....	101
3.7.3. Metālu sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām .....	105
<b>SECINĀJUMI .....</b>	<b>109</b>
<b>IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI .....</b>	<b>110</b>



## DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

HV	humusvielas
HS	humīnskābes
Me	metāliskais elements
HS-Me	humīnskābju un metālisko elementu kompleksi
REE	retzemju elementi
GFAAS	(angļu val. <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> ) grafiņa kivetes atomabsorbcijas spektrometrija
AAS	(angļu val. <i>Atomic absorption spectrometry</i> ) atomabsorbcijas spektrometrija
ICP-MS	(angļu val. <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> ) induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija
NAA	(angļu val. <i>Neutron activation analysis</i> ) neitronu aktivācijas analīze
TXRF	(angļu val. <i>Total reflection X-ray fluorescence</i> ) pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija
EMMA-XRF	(angļu val. <i>The energy-dispersive miniprobe multielement analyzer</i> ) enerģijas izkliedes minizondes rentgenfluorescences spektrometrija
PIXE	(angļu val. <i>Particle-Induced X-ray emission or Proton-induced X-Ray emission</i> ) protonu inducētā rentgenstaru emisijas metode
EPR	(angļu val. <i>Electron spin resonance</i> ) elektronu paramagnētiskā rezonanse
UV-Vis	(angļu val. <i>Ultraviolet-visible spectroscopy</i> ) ultravioletās – redzamās gaismas spektrometrija
FTIR	(angļu val. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> ) Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometrija
NIST 1640	Nacionālā standartu un tehnoloģiju institūta standarta references materiāls
$K_{\text{PEG/W}}$	polietilēnglikola – ūdens sadalījuma koeficients
O/C	skābekļa un oglekļa atomu attiecība
H/C	ūdeņraža un oglekļa atomu attiecība
N/C	slāpekļa un oglekļa atomu attiecība
$E_4/E_6$	humusvielu šķīdumu sorbcijas attiecība pie 410 un 640 nm
IHSS	(angļu val. <i>The International humic substance society</i> ) Starptautiskā humusvielu pētnieku savienība

## ANOTĀCIJA

Promocijas darbā pētīta kūdras humīnskābju (HS) struktūras ietekme uz to mijiedarbību ar metāliskiem elementiem, kā arī humīnskābju spēja mijiedarboties ar metālu joniem un to ietekmējošie faktori, kā arī metālu saturs kūdras humīnskābēs, salīdzinot to ar metālu saturu kūdrā. Promocijas darba ietvaros tika pētītas no Eipura, Dzelves un Dižpurva purvu kūdras izdalītas humīnskābes, kā arī dažādas izcelsmes humīnskābes. Humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības analizē tika izmantotas spektrālās analīzes metodes (Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometrija, pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija, atomabsorbcijas spektrometrija), potenciometrijas metodes, kā arī veikta pētīto humīnskābju fizikāli ķīmisko īpašību izpēte. Darba gaitā tika pierādīts, ka metālu satura mainība Dzelves, Dižpurva un Eipura purvu humīnskābēs atkarīga no kūdras sastāva, botāniskā sastāva īpatnībām, kūdras sadalīšanās pakāpes, kā arī humīnskābju elementsastāva. Kūdras humīnskābju spēja veidot kompleksus ar dažādiem metālu joniem atkarīga no funkcionālo grupu koncentrācijas un citiem to struktūru raksturojošiem parametriem.

**Atslēgvārdi:** kūdra, humīnskābes, metāli, kompleksveidošanās, piesārņojums

## IEVADS

Humusvielas (HV) ir organisko vielu sadalīšanās produkts, kuru veidošanās saistīta ar dabas vidē noritošām ķīmiskajām reakcijām un organisko vielu akumulāciju, kas rodas bioloģiskās sadalīšanās rezultātā. Tās, galvenokārt, ir sastopamas augsnē, virszemes ūdeņos, notekūdeņos, kompostā, jūras un ezeru nogulumos, kūdrā, ogles slānekļos un brūnoglēs (Stevenson, 1994).

Dzīvās organiskās vielas pārveidošanās noturīgajā organisko vielu daļā, kā humusvielas, humīnskābes (HS), fulvoskābes un humīns, ir neatņemams cikla posms oglekļa biogeoķīmiskajā aprītē. Turklāt, humifikācijai ir svarīga loma fosilā oglekļa nogulumu diaģenēzē (Houghton, 2003), bet humifikācijas apstākļi ietekmē humusvielu struktūru un īpašības.

Humusvielu spējai mijiedarboties ar metālu joniem ir būtiska nozīme vidē. Humusvielu spēja akumulēt metāliskos un nemetāliskos elementus ir atkarīga no jonu spējas saistīties ar HV molekulas sastāvā esošajām funkcionālajām grupām (karboksilgrupas, fenola hidroksilgrupas, u.c.), saistot ķīmiskos elementus savienojumu vai kompleksu veidā (Fang et al., 2015).

Humusvielām ir liela nozīme augsnes auglības nodrošināšanā un augu apgādāšanā ar barības vielām. Augi, kas aug augsnēs, kas bagātas ar humīnu, humīnskābēm un fulvoskābēm, ir mazāk pakļauti vides stresam, tie ir veselīgāki un ražīgāki. Humusvielu vērtība attiecībā uz augsnes auglību un augu apgādāšanu ar barības vielām, ir saistīta ar daudzām HV funkcijām, tā kā šie kompleksie organiskie savienojumi ir iesaistīti vielu un enerģijas aprites procesos. Humusvielas ir arī enerģijas avots augsnes organismiem, to savienojumi nodrošina enerģiju un minerālvielas augsnes mikroorganismiem un daudziem augsnes dzīvniekiem (Kanaparthi and Conrad, 2015).

Nav tiešu pierādījumu humusvielu negatīvajai ietekmei uz cilvēka veselību. Pie augstākām koncentrācijām ūdenī, humusvielas var piešķirt dzeltenīgu līdz brūnganu nokrāsu. Humusvielu klātbūtne dzeramajā ūdenī var būt saistīta ar dabiskiem avotiem, kā arī var norādīt uz virszemes ūdeņu piesārņojumu. Tā kā humusvielām piemīt spēja adsorbēt dažādas organiskās vielas, daudzi metāli, kas atrodas ūdenī, var saistīties ar ūdeņu humusvielām, kas var samazināt bioloģiski pieejamo metālu koncentrāciju ūdenī.

Tā kā humusvielas veidojas atšķirīgās vidēs un no būtiski atšķirīgiem izejas savienojumiem (prekursoriem), tad neskatoties uz līdzīgām īpašībām, to uzbūve ir atkarīga no to izcelsmes veida. Šim humusvielu īpašību aspektam ir pievērsta nepietiekoša vērība (Kļaviņš, 1998). Būtiskākie faktori, kas nosaka humusvielu īpašību atšķirības ir izejas veģetācijas sastāvs un vides īpašības, kurā notiek humifikācijas procesi. No šī viedokļa īpašu vietu ieņem kūdras humusvielas, jo, piemēram, augstā purva kūdru veido briofīti, kuru sastāvā praktiski nav lignīna, bet dominē ogļhidrāti, turklāt humifikācija notiek daudzu tūkstošu gadu laikā (kompostēšanas procesā tie var būt daži mēneši). Tātad kūdras humusvielas būtiski atšķiras no citu izcelsmes veidu humusvielām (Klavins and Purmalis, 2013). No otras puses, kūdras inovatīvas izmantošanas risinājumi un to kompleksas pārstrādes pētījumi, īpaši kūdras humīnskābju īpašību pētījumi, ir nozīmīgi Latvijas dabas resursu racionālas izmantošanas kontekstā. Līdz ar to darba tēma ir aktuāla, jo līdz šim nav pētītas kūdras humusvielu un metālu jonu mijiedarbības raksturs atkarībā no humusvielu īpašībām.

### **Promocijas darba mērķis**

Izpētīt, kā mijiedarbību ar metāliskiem elementiem ietekmē humīnskābju uzbūve (struktūra), izcelsme un īpašības, kā arī salīdzināt dažādas izcelsmes humīnskābes, to mijiedarbības raksturu ar metāliem.

### **Promocijas darba uzdevumi**

- izpētīt kūdras humīnskābju mijiedarbības raksturu ar metāliem, veikt kompleksveidošanās rakstura izpēti,
- izpētīt metālu saturu dažādas izcelsmes humīnskābēs un to sadalījumu kūdras humīnskābēs,
- izpētīt dažādas izcelsmes humīnskābju mijiedarbības raksturu ar metālu joniem,
- izpētīt humīnskābju spēju sorbēt metālus,
- izpētīt metālu – humīnskābju kompleksu sorbcijas spējas.

### **Hipotēze**

Humīnskābju spēja mijiedarboties ar metāliskiem elementiem atkarīga no to uzbūves, izcelsmes un īpašībām.

### **Promocijas darba novitāte un praktiskā nozīme**

- kompleksi pētīts kūdras humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības raksturs atkarībā no vairākiem faktoriem, kā purvu kūdras sastāvs, botāniskais sastāvs un sadalīšanās pakāpe, kā arī humīnskābju elementsastāvs,
- humīnskābes ir galvenais faktors, kas nosaka metālu akumulāciju un to izkliedi kūdrā,
- humīnskābju augstā kompleksveidošanās spēja ir nozīmīga vides rekultivācijā, jo tās spēj efektīvi saistīt metālu jonus, samazinot to toksiskumu un kustīgumu augsnē,
- pētījumus par kūdras humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības raksturu varētu izmantot piesārņojuma prognozēšanā lokālā vai reģionālā līmenī.

### **Pētījuma rezultātu aprobācija**

Promocijas darba rezultāti ir apspriesti un atspoguļoti 10 zinātniskās publikācijās, 23 ziņojumos starptautiskās zinātniskās konferencēs un 5 referātos vietēja mēroga konferencēs.

### **Zinātniskās publikācijas**

1. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. A study on kinetics of lead, zinc, iron, copper and nickel onto immobilized humic substances. *SGEM 2014 GeoConference Proceedings on Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems*<sup>1</sup>, 3–10

---

<sup>1</sup> Peer reviewed proceedings, indexed by the databases SCOPUS, EBSCO, *Thomson Reuters ISI Web of Knowledge*, *CrossRef* Database, *CrossRef Cited By Linking*, *ProQuest*, *Scirus*, *GeoRef*; ISBN: 978-619-7105-06-3, ISSN: 1314-2704.

2. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. Immobilized humic substances as sorbents for trace element removal. *SGEM 2014 GeoConference Proceedings on Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems*<sup>2</sup>, 161–168
3. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Complex-forming properties of peat humic acids from a raised bog profiles. *Journal of Geochemical Exploration*<sup>3</sup>, 129, 18–22
4. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Changes in the humic acid-metal complex-forming characteristics depending on the humification degree. *Fresenius Environmental Bulletin*<sup>4</sup>, 22(2a), 604–613
5. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Peat humic substances as sorbent for nanomaterials. *SGEM 2013 GeoConference Proceedings on Nano, Bio- and Green- Technologies for a Sustainable Future*<sup>5</sup>, 67–74
6. **Dudare, D.**, Klavins, M., Purmalis, O., Silamikele, I. 2013. Accumulation of major and trace elements in raised bog peat and peat humic acids. *SGEM 2013 GeoConference Proceedings on Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems*<sup>1</sup>, 481–488
7. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Raised bog peat humic acid elemental composition: trends of changes and related factors. *Polish Journal of Soil Science*, 45(2), 147–164
8. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Changes in the humic acid – metal complexation characteristics depending on humification degree. *Latvian Journal of Chemistry*<sup>6</sup>, 3, 228–237
9. Klavins, M., **Dudare, D.**, Zicmanis, A. 2012. Sulphur containing derivatives of humic substances and their use for remediation of contaminated environments. *Scientific Journal of Riga Technical University, Series: Material Science and Applied Chemistry*<sup>7</sup>, 26, 115–119
10. **Dudare, D.**, Purmalis, O., Klavins, M. 2011. A study of major and trace element accumulation in humic acids. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference on Environment. Technology. Resources*, 1, 76–82

### ***Ziņojumi starptautiskajās konferencēs, publicētās tēzes***

1. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2015. The interaction between humic substances and metals, depending on structure and properties of humic substances. The 4<sup>th</sup> International Conference on Environment, Energy and Biotechnology ICEEB 2015, Madrid, Spain

<sup>2</sup> Peer reviewed proceedings, indexed by the databases SCOPUS, EBSCO, *Thomson Reuters ISI Web of Knowledge*, *CrossRef* Database, *CrossRef Cited By Linking*, *ProQuest*, *Scirus*, *GeoRef*; ISBN: 978-619-7105-06-3, ISSN: 1314-2704.

<sup>3</sup> Peer reviewed journal, indexed by the databases ScienceDirect, SCOPUS, imprint of ELSEVIER; IF=1.952(2012); ISSN: 0375-6742.

<sup>4</sup> Peer reviewed journal, indexed by the database *Thomson Reuters ISI Web of Knowledge*, SCOPUS; IF=0.66(2012); ISSN: 1018-4619.

<sup>5</sup> Peer reviewed proceedings, indexed by the databases SCOPUS, EBSCO, *Thomson Reuters ISI Web of Knowledge*, *CrossRef* Database, *CrossRef Cited By Linking*, *ProQuest*, *Scirus*, *GeoRef*; ISBN: 978-619-7105-06-3, ISSN: 1314-2704.

<sup>6</sup> Peer reviewed journal, indexed by the database Versita, imprint of De Gruyter; ISSN: 0868-8249.

<sup>7</sup> Peer reviewed journal, indexed by the databases SCOPUS, EBSCO, CSA-ProQuest, VINITI, ISSN: 1407-7353 (print version).

2. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2015. Influencing factors of chemical element accumulation in peat and peat humic substances. In: Abstracts of the 9<sup>th</sup> International Scientific Conference “Vital Nature Sign 2015”, Kaunas, Lithuania, 101
3. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. The interaction between humic substances and metals, depending on structure and properties of humic substances. In: Abstracts of the 17<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society “Natural Organic Matter: Structure-dynamics. Innovative applications”, Ioannina, Greece, 11–12
4. Klavins, M., Anson, L., **Dudare, D.** 2014. Interaction between humic substances and xenobiotics: is the origin and structure of humic matter be of importance. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> European Chemistry Congress, Istanbul, Turkey
5. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. A study on kinetics of lead, zinc, iron, copper and nickel onto immobilized humic substances. In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014, Albena, Bulgaria
6. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. Immobilized humic substances as sorbents for trace element removal. In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014, Albena, Bulgaria
7. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. Synthetic humic substances and their use for remediation of contaminated environments. In: Geophysical Research Abstracts of EGU 2014 (*European Geosciences Union*) General Assembly, Vienna, Austria
8. **Dudare, D.**, Krumins, J., Stankevica, K., Klavins, M. 2013. Humic substances as sorbents for removal of metals. In: Abstracts of the 18<sup>th</sup> Scientific conference “EcoBalt 2013”, Vilnius, Lithuania, 48
9. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. The impact of structure’s and properties of humic substances on their interaction with environmental pollutants. In: International Workshop “Peat and humic substances and their application”, Riga, Latvia, 13
10. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Humic substances as natural nanomaterials. In: Proceedings of the 44<sup>th</sup> IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey
11. Vincevica-Gaile, Z., Stapkevica, M., **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Metal uptake and bioavailability: from soil to food through crops. In: Proceedings of the 44<sup>th</sup> IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey
12. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Peat humic substances as sorbent for nanomaterials. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013, Albena, Bulgaria
13. **Dudare, D.**, Klavins, M., Purmalis, O., Silamikele, I. 2013. Accumulation of major and trace elements in raised bog peat and peat humic acids. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013, Albena, Bulgaria
14. Klavins, M., Anson, L., Robalds, R., **Dudare, D.** 2013. Peat and its modification products as sorbents for removal of metals, metalloids and nonmetallic elements. In: Geophysical Research Abstracts of EGU 2013 (*European Geosciences Union*) General Assembly, Vienna, Austria

15. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Peat humic acids complex forming properties influenced by peat humification. In: Abstracts of the 17<sup>th</sup> Scientific conference "EcoBalt 2012", Riga, Latvia, 23
16. Klavins, M., Purmalis, O., Sire, J., **Dudare, D.** 2012. Why humification so much differs in different environment: genesis of properties of peat humic substances. In: Abstracts of International Conference "Humus forms and biologically active compounds as indicators of pedodiversity", Tartu, Estonia, 18
17. **Dudare, D.**, Klavins, M., Vincevica – Gaile, Z. 2012. Peat humic acids and their complex forming properties depending on peat humification. In: Abstracts of Sino-European Symposium on Environment and Health SESEH 2012, Galway, Ireland, 75
18. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Major and trace elements in humic acids from raised bog peat profiles in Latvia. In: Abstracts of the 14<sup>th</sup> International Peat Congress "Peatlands in Balance", Stockholm, Sweden, 142
19. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Peat humic acids and their complex forming properties as influenced by peat humification. In: Geophysical Research Abstracts of EGU 2012 (*European Geosciences Union*) General Assembly, Vienna, Austria
20. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2011. Major and trace element concentrations in peat humic acids and their complex forming properties. In: Proceedings of International Conference "Molecular Aspects of Humic Substances and Biological Functionality in Soil Ecosystems", Naples, Italy, 9
21. Purmalis, O., **Dudare, D.**, Klavins, M. 2011. Comparison of major and trace elements in humic acids and peat in two ombrotrophic bogs in Latvia. In: Proceedings of International humic substances society 13<sup>th</sup> Nordic-Baltic symposium, Oscarsborg, Norway, 40
22. **Dudare, D.**, Purmalis, O., Klavins, M. 2011. Distribution of major and trace element in humic acids from raised bog peat profiles in Latvia. In: Proceedings of the 9<sup>th</sup> International conference "Humic Substances in Ecosystems", Karpacz, Poland, 54
23. **Dudare, D.**, Purmalis, O., Klavins, M. 2011. A study on the interaction between humic acids and metallic ions. In: Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources", Rezekne, Latvia

#### ***Ziņojumi vietēja mēroga konferencēs, publicētās tēzes***

1. **Dūdare, D.**, Kļaviņš, M. 2015. Ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdras humīnskābēs. LU 73. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 345–346
2. **Dūdare, D.**, Kļaviņš, M. 2014. Humusvielu mijiedarbība ar metālu joniem. LU 72. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 378
3. **Dūdare, D.**, Kļaviņš, M. 2013. Kūdras humīnskābju un to metālu sāļu sorbcijas spējas. LU 71. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 428–429
4. **Dūdare, D.**, Kļaviņš, M. 2012. Kūdras humusvielu īpašību ietekme uz to mijiedarbību ar metāliskajiem elementiem. LU 70. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 287–289

5. **Dūdare, D.**, Purmalis, O. 2011. Metālu satura analīze kūdras profila humīnskābēm. LU 69. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 425–426

Promocijas darbs izstrādāts šādu projektu ietvaros:

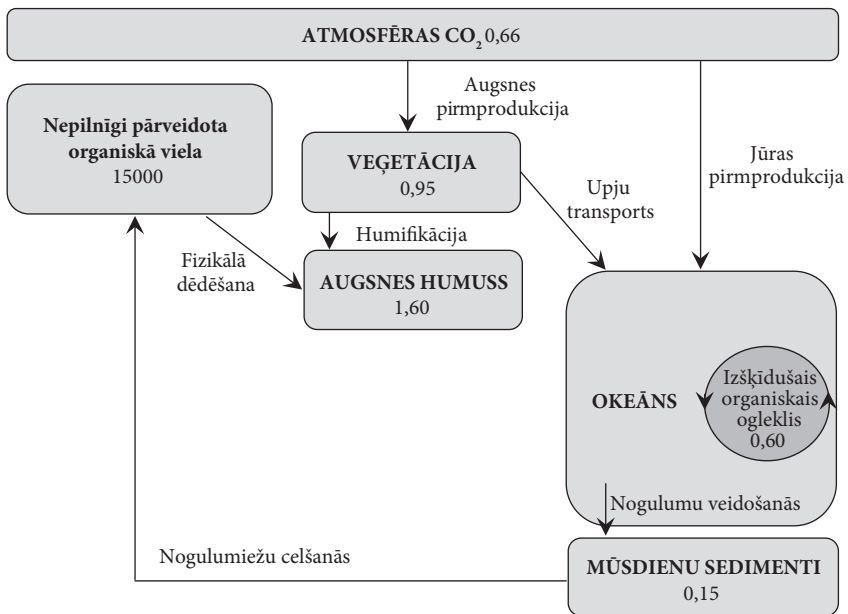
- Eiropas Sociālā fonda projekts “Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” (Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004),
- Eiropas Sociālā fonda projekts “Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa Latvijas purvu un to resursu izpētei, ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai (PuReST)” (1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044),
- Valsts pētījumu programma “Meža un zemes dziļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (ResProd)”.



# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Humusvielas, to veidošanās un īpašības

Ķīmiskie elementi vidē ir iesaistīti nemitīgu pārvērtību procesos, vielu aprites ciklos, kurus sauc par vielu aprites bioģeoķīmiskajiem cikliem (Hedges, 1992). Citu elementu vidū īpašu vietu ieņem oglekļa bioģeoķīmiskās aprites cikli (skat. 1.1. att.), jo ogleklis ir visus dzīvos organismus veidojošais elements, bet vienlaikus tas ietekmē Zemes klimatu, citu elementu aprites ciklus (Schlesinger, 1991).



1.1. attēls. Oglekļa bioģeoķīmiskās aprites cikls (vienības,  $10^{15}$  g C gadā<sup>-1</sup>) (Hedges, 1992)

Oglekļa aprites ciklu veido vielu plūsmas un krātuves, bet cikla nozīmīgākie elementi ir fosilie oglekļa organiskie un neorganiskie savienojumi, ogleklis dzīvo organismu veidā (attiecīgi uz sauszemes, jūru un okeānu ūdeņos) un atmosfērā esošā ogļskābā gāze. Oglekļa cikla norisi ietekmē biosintēzes procesi, kuru rezultātā veidojas dzīvā organiskā viela un tās sadalīšanās procesi, kuru rezultātā daļa organisko vielu atgriežas aprītē, bet daļu veido noturīgi organiskie savienojumi (tie var saglabāties vairākus simtus tūkstošu gadu) (Hedges, 1992). Noturīgos dabiskas izcelsmes organiskos savienojumus sauc par humusvielām un tie sastāda nozīmīgu oglekļa savienojumu krātuvi vidē.

Humusvielas veido augsnes, ūdeņu un daudzu fosilo oglekli saturošo nogulumu (kūdras, sapropeļa, brūnoglū) galveno masu (Stevenson, 1994). Tiek lēsts, ka uz Zemes humusvielu aptuvenais daudzums ir aptuveni  $2-3 \times 10^{10}$  tonnu (Jones and Bryan, 1999),

tāpēc tās var uzskatīt par visizplatītāko organisko vielu apkārtējā vidē. Vislielākie HV krājumi atrodas izšķīdušā veidā Pasaules okeānā, humusvielas veido arī augsnes organiskās vielas (Ziechman, 1994). Maknaita (McKnight, 1991) humusvielu īpašības un veidošanos ir apskatījusi no "Gejas hipotēzes" viedokļa. Pēc šīs hipotēzes, humusvielas, bez augšņu un dabas ūdeņu vides, ieņem noteiktu vietu globālā mērogā, kur izšķīdušās organiskās vielas okeānos ieplūst no sauszemes, ietekmējot jūras ekosistēmu.

Lielākā daļa (99,95%) no Zemes oglekļa krājumiem atrodas nogulumiežos. Ievērojams tā daudzums uzkrājas augsnēs, dabas ūdeņos, kā arī humusvielās (Tipping, 2002). Kā jau iepriekš tika minēts, kūdras humusvielas sastāda lielāko daļu no augsnes organiskajām vielām, tādēļ tām ir noteicošā loma apkārtējās vides procesos, iesaistoties oglekļa ģeoķīmiskajā aprītē.

Pastāv vairāki viedokļi par humusvielu (HV) veidošanos. Stīvensons (Stevenson, 1994) uzskatīja, ka dabiskās organiskās vielas augsnēs, galvenokārt, sastāv no dzīvo organismu, kas atrodas augsnes virskārtā, atliekām, kā arī no augu atliekām, augsnes biomasas (mikroorganismiem, kas dzīvo augsnē u.c.) un humusa (trūdvielām). Purvos augu atliekas, lielākoties, sastāv no organiskajām vielām, kuru lielāko daļu veido humusvielas. Stīvensons humusvielas definēja kā vielas ar relatīvi augstu molekulu masu, no dzeltenas līdz melnai nokrāsai, kas veidojas sekundāras sintēzes reakcijas rezultātā (Stevenson, 1994).

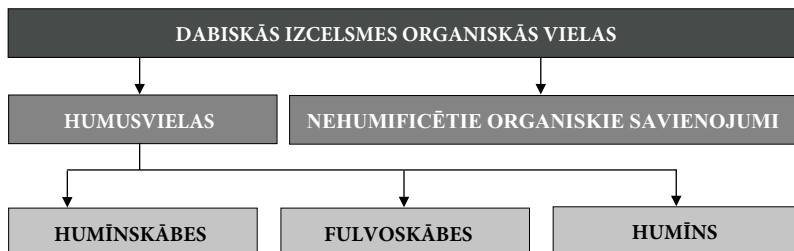
Citi zinātnieki uzskata, ka humusvielas ir organiskā oglekļa galvenā forma jūras un ezeru nogulumos, un tās var iegūt gan no sauszemes, gan no ūdens vides (Vandenbroucke et al., 1985; Ishiwatari, 1985). Relatīvi maz pētījumu ir veikts tieši par ūdeņu humusvielām, salīdzinot ar augsnes un purvu humusvielām, kas saistīts ar problēmām to izdalīšanā, attīrīšanā un analīžu veikšanu. Berzelius (Berzelius, 1839) ir izdalījis humusvielas no avotu ūdeņiem Zviedrijā, kas veicināja iestrādi turpmākajiem pētījumiem ūdeņu HV izpētē. Ūdeņu humusvielas tika raksturotas kā izskalošanās augsnes vai kūdras humusa formas, kas ar virszemes noteces palīdzību tiek transportētas uz ūdenstilpēm. Odens (Odén, 1919) bija pirmais, kas raksturoja HV-Fe un humusa – barības vielu kompleksus ūdens vidē, kā arī izstrādāja mūsdienu HV klasifikāciju, atsevišķi izdalot humīnskābes, fulvoskābes himatomelānskābes. Skopintsevs (Skopintsev, 1985) ir atzīmējis, ka aptuveni 90% no kopējā humusvielu daudzuma, kas ir okeānos, veidojas sadaloties planktonam. Ūdeņu humusvielu izcelsme galvenokārt ir saistīta ar trīs procesiem:

1. alohtonās ūdeņu HV, kas veidojas no sauszemes organiskajām vielām;
2. autohtonās ūdeņu HV, kas veidojas *in-situ* bioloģiskās produkcijas rezultātā;
3. humusvielas, kas veidojas no dažādu saimniecības nozaru darbībām (Degens, 1982).

Aikens (Aiken et al., 1985) humusvielas raksturo kā dabiskas, biogēnas izcelsmes, neviendabīgas organiskās vielas ar augstu molekulu masu, kuras var veidoties dažādās vidēs (autohtona izcelsme), vai arī tās var tikt ienestas no saistītām vidēm (alohtonā izcelsme), piemēram, augsnes humusvielām ieskalojoties virszemes vai pazemes ūdeņos.

Humusvielas veido trīs galvenās frakcijas (humīnskābes, fulvoskābes, humīns), kas atšķiras pēc to šķīdības un absorbcijas īpašībām (skat. 1.2. att.). Humīnskābes (HS) šķīst bāzēs, bet skābēs tās ir praktiski nešķīstošas vielas, fulvoskābes šķīst gan skābēs, gan bāzēs, atšķirībā no humīna, kas ir nešķīstošs. Humīnskābes kopā ar minerālvielām, melanīniem, ogļūdeņražiem var veidot humīnu (Stevenson, 1994). Humīnskābes

un humīns, galvenokārt, atrodas augsnēs un sedimentos cietās fāzes veidā, kamēr fulvoskābes ir kustīgas un veido izšķīdušo organisko vielu lielāko daļu dabas ūdeņos (Tipping, 2002).



1.2. attēls. Dabiskās izcelsmes organisko vielu un humusvielu iedalījums  
(izstrādājusi autore, izmantojot Stevenson, 1982)

Nozīmīgi humusvielu daudzumi ietilpst purvos un mitrzemēs. Purvi ir nozīmīgs pasaules dabas resurss, kas aizņem aptuveni 3% (~3 milj. km<sup>2</sup>) no Zemes sauszemes virsmas (Maltby and Proctor, 1996), savukārt, Latvijā purvu kopplatība ir 6401 km<sup>2</sup>, jeb 9,9% valsts teritorijas (Latvijas Kūdras fonds, 1980). Kūdras purvi ir plaši izplatīti visā pasaulē. Galvenās kūdras atradnes ir raksturīgas Ziemeļamerikai un Āzijas dienvidu reģioniem, Austrumeiropai, Skandināvijai, Īrijai, Skotijai, Nīderlandei, Vācijas ziemeļdaļai un Indonēzijai (Lappalainen, 1996). Pēc definīcijas purvi tiek raksturoti kā zemes virsas nogabali, kuriem raksturīga aktīva kūdras veidošanās, pastāvīgs vai periodisks mitrums, kā arī noteikta augu un dzīvnieku valsts (Nusbaums un Rieksts, 1997; Walker and Lowe, 1981), kurus veido nenosusinātas platības, kūdras biežumam pārsniedzot 30 cm (Masing, 1984; Mežals, 1980). Savukārt, kūdra tiek definēta, kā eluviāli nogulumu, kas veidojas no mazpārveidotām augu atliekām, parasti aizaugušās ūdenstilpnēs, zemes ieplakās, kā arī vietās, kur virszemes ūdens notece ir apgrūtināta vai saglabājies augsts gruntsūdens līmenis (Kivinen and Pakarinen, 1981).

Pateicoties mūsdienu analītisko metožu attīstībai, ir iespējams izpētīt humusvielas un to īpašības daudz plašāk. Viens no galvenajiem humusvielu raksturlielumiem, ir to elementsastāvs, kas ļauj novērtēt pamatelementu nozīmi attiecībā uz humusa makromolekulu veidošanos un analizēt humusa izcelsmes ietekmi uz tā sastāvu un struktūru. Izteiktais dabas ūdeņu humusvielu mainīgums ir saistīts ar dažādiem humifikācijas procesiem un humusa sastāvu. Elementsastāvu var izmantot, lai aprēķinātu elementsastāvu veidojošo atomu attiecības, piemēram, O/C, N/C, H/C. Ar iegūto datu rindu jeb van Krevelena grafiku palīdzību var noteikt sakarību starp elementu sastāvu un humusvielu izcelsmi, kā arī var noteikt humusvielu dehidratācijas vai oksidēšanās pakāpi (Pettersson et al., 1994; Visser, 1983). Raksturlielumi, kā atomu attiecība H/C pret O/C, kopējais skābums un molmasa ļauj novērtēt humifikācijas procesa pakāpi, un, cik lielā mērā augu atliekas ir pārveidotas bioķīmiski stabilākās, bet vairāk kondensētās aromātiskās struktūrās. Funkcionālajām grupām, kā karboksilgrupas, hidroksilgrupas, metoksilgrupas, aldehīdgrupas u.c. ir būtiska nozīme humusvielu struktūrā, tādēļ, ir izstrādātas vairākas metodes

to noteikšanai. Lai noteiktu hidroksilgrupu saturu, ir ieteicama acetilēšana, izmantojot etiķskābes anhidrīdu (Tan, 2005).

Visbiežāk izmantotās metodes HV molmasas noteikšanai ir gēlfiltrācija, tvaika spiediena osmometrija, ultracentrifugēšana, ultrafiltrēšana, elektronu mikroskopija u.c. (Pansu and Gantheyron, 2006). Atkarībā no humusvielu izcelsmes, noteiktās HV molmasas vērtības parasti atšķiras.

Dažādas **spektrometrijas metodes** ir plaši pielietotas, lai raksturotu humusvielas, sākot no vienkāršākām, bet informatīvām metodēm, kā UV-Vis spektrometrija līdz sarežģītākām metodēm. Humusvielu UV-Vis spektri nesniedz pilnīgu informāciju par HV, atsevišķu sorbcijas maksimumu trūkuma dēļ, kā arī sorbcijas intensitāte vienmērīgi samazinās sorbcijas laikā. Nozīmīgākās struktūras, kas ietekmē UV-Vis spektra reģionu sorbciju, ir kondensētās struktūras, kas saistītas ar O saturošām struktūrām un poliaromātisko HV molekulas kodolu (Ларина и Касагочкин, 1966). Ir iespējams noteikt aromātisko struktūru procentuālo daudzumu HV molekulā, balstoties uz sorbcijas mērījumiem UV reģionā (Chin et al., 1994; Traina et al., 1990).

Izmantojot **infrasarkanos spektrus (IS)** var iegūt informāciju par HV struktūru, īpaši par funkcionālajām grupām un to saitēm HV struktūrā. Tā kā IS spektri ļauj noteikt nozīmīgāko funkcionālo grupu daudzumu HV molekulā, līdz ar to, ir iespējams salīdzināt humusvielas pēc to izcelsmes, kā arī iegūtie dati par funkcionālo grupu koncentrāciju ir būtiski HV struktūras modeļu izveidē. Spekrālās analīzes metodes ir izplatītas humusvielu īpašību un galveno raksturlielumu noteikšanā (Peschel and Wildt, 1988; Senesi and Sakellariadou, 1984; Dereppe et al., 1980).

Pēc HV paraugu viendabīguma jeb homogenitātes izpētes, var noteikt lignīna fragmentu klātbūtni HV struktūrā. **Fluorescences spektri** ir salīdzinoši plaši izmantoti, lai raksturotu mijiedarbību starp humusvielām un metālu joniem vai organiskajām molekulām (Belin et al., 1993).

**Kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR)** ir efektīvākā metode HV īpašību noteikšanā. HV struktūras raksturošanai tiek pielietota protonu kodolmagnētiskā rezonanse  $^1\text{H}$  KMR, slāpekļa izotopa  $^{15}\text{N}$  KMR un fluora izotopa  $^{19}\text{F}$  KMR, kā arī oglekļa izotopa  $^{13}\text{C}$  KMR (Grassi and Gatti, 1995). Kūdras humīnskābju uzbūves izpētei retāk tiek izmantotas augstas izšķirtspējas  $^{13}\text{C}$  KMR, kā arī divdimensiju  $^1\text{H}$  KMR (Conte et al., 2004). Neskatoties uz to, ka  $^1\text{H}$  KMR spektri nesniedz pilnīgu informāciju par humusvielu īpašībām, tomēr tos visbiežāk izmanto HV īpašību noteikšanā (Lundquist et al., 1985).

$^1\text{H}$  KMR spektrus pielieto, lai noteiktu ūdeņraža atomu izvietojumu un daudzumu HS molekulā un funkcionālo grupu daudzumu. Hačers (Hatcher et al., 1986) ir pētījis zaļu kūdras īpašības, veicot elementsastāva analīzi un izmantojot oglekļa kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopiju. Tika novērota celulozes un citu ogļhidrātu degradācija humifikācijas laikā, un humusvielu veidošanās no lignīna. Tā kā kūdras paraugiem ir zema sadalīšanās pakāpe, humusvielas var saturēt salīdzinoši neizmainītus savienojumus, kas atrodami dzīvajos augos. Dažos gadījumos tika novērota HS satura samazināšanās, neskatoties uz humifikācijas palielināšanos, ko izskaidro selektīvā oksidēšanās un HS fragmentu šķīdība.

Savukārt, **slāpekļa izotopa kodolmagnētiskā spektroskopija ( $^{15}\text{N}$  KMR)** ļauj noteikt N savienojumu formas humusvielu struktūras sastāvā (Bortiatynski et al., 1996).

**Fluora izotopa  $^{19}\text{F}$  KMR** izmanto kompleksu veidošanās raksturošanai, īpaši pesticīdu, kuru sastāvā ietilpst fluors. Šādu savienojumu kompleksus ar augsnes humīnskābēm

ir diezgan sarežģīti analizēt, jo iegūtie humīnskābju  $^{19}\text{F}$  KMR spektru pīķi ir salīdzinoši plati, tādēļ nav iespējams pilnībā noteikt struktūras, kā arī izmaiņas to daudzumā (Anderson, 1997).

**Divdimensionālā KMR spektroskopija** piedāvā lielāku izšķirtspēju, pīķu pārklāšanās notiek retāk un ar to ir iespējams analizēt C un H atomu savstarpējās saistīšanās veidu (Hetkorn et al., 2002).

Humīnskābju elementsastāvs ir daudz pētīts, turklāt elementsastāva analīze vēsturiski bija viena no galvenajām analīzes metodēm to aprakstīšanā (Kononova, 1966; Орлов, 1990). Datus par HS elementsastāvu izmanto, lai raksturotu to struktūru un pamatelementu saturu procentos. Humīnskābes elementsastāvu par 98–100% veido ogleklis (C), ūdeņradis (H), skābeklis (O), slāpeklis (N), sērs (S) un fosfors (P), pelnu saturu neieskaitot (Ziechmann, 1994).

Humusvielu elementsastāvu ietekmē to izcelsme, sezonālie apstākļi un citi faktori, tādēļ no dažādām vidēm izdalītu humusvielu elementsastāvs ir ievērojami atšķirīgs (skat. 1.1. tab.).

1.1. tabula

Dažādas izcelsmes humusvielu elementsastāvs

Humusviela (HV)	Pelnu saturs,%	Elementsastāvs,%				Atsauce
		C	H	N	O	
<b>Augšņu HS</b> (Polija)	4,80	53,30	5,90	3,20	37,60	Provenzano et al., 2004
<b>Kūdras HV</b> (Japāna)	–	52,15	5,44	2,11	39,94	Nakayasu et al., 1999
<b>Komposta HS</b> (Itālija)	–	55,85	7,65	7,68	28,80	Grassi and Rosa, 2010
<b>References HS (upju)</b> (ASV)	3,46	52,89	4,14	1,17	43,40	Humic substances, 2013
<b>References HS (kūdras)</b> (ASV)	1,72	56,84	3,60	4,74	36,62	
<b>Lignīta HS</b> (Čehija)	7,01	57,70	4,31	1,14	28,60	Havelcova et al., 2009
<b>Upju HS</b> (Ķīna)	8,20	47,90	4,70	3,50	35,70	Mengchang et al., 2008
<b>Ezeru HS</b> (Ķīna)	6,70	50,20	5,80	6,20	31,20	
<b>Purvu ūdeņu HV</b> (Austrālija)	–	48,59	3,36	0,90	47,15	Lu and Johnson, 1997
<b>Ogļu HS</b> (Turcija)	5,30	60,80	2,40	1,60	35,20	Erdogan et al., 2007
<b>Sintētiskās HS</b> (Brazīlija)	0,80	55,60	3,40	0,30	40,70	Barriquello et al., 2010
<b>Rūpnieciskās HS (Aldrich)</b> (Vācija)	2,40	58,60	3,00	0,80	23,50	Sachs and Bernhard, 2011

Dažādas izcelsmes humusvielu funkcionālais raksturojums

	COOH, mEq g <sup>-1</sup>	OH, mEq g <sup>-1</sup>	Molekulmasa, Da (daltoni)	Atsauce
References HS (upju) (ASV)	9,59	4,24	400–600	Ritchie and Perdue, 2003
Standarta HS (augšņu) (ASV)	8,28	1,87	–	
References HS (kūdras) (ASV)	9,01	1,91	690–910	Tamamura et al., 2012
Purvu ūdeņu HS (Somija)	3,07	1,44	–	Peuravuori, 1992

Humusvielās oglekļa saturs parasti sastāda vairāk par 50%, ūdeņraža saturs augsnes un saldūdens paraugos sastāda aptuveni 5%, skābeklis no 30% līdz 40%. Humusvielās ~ 80 % no ūdeņraža satura ir saistīts ar oglekli, pārējā daļa saistīta ar skābekli. Savukārt, N ir nozīmīga loma noturīgu saišu veidošanā ar noteiktiem metāliem. Humusvielu skābju hidrolīzes rezultātā, tiek atbrīvotas slāpekļa, amonjaka, aminoskābju un aminocukuru dažādas formas. Ievērojamu daudzumu atbrīvojot N veido nezināmas izcelsmes savienojumi, kamēr aptuveni puse no tā daudzuma netiek atbrīvota skābju hidrolīzes rezultātā (Tsutsuki and Kuwatsuka, 1978).

Pēc <sup>14</sup>C datēšanas metodēm var iegūt informāciju par humusvielu izcelsmi un paraugu vecumu. Pētnieku grupa no ASV veica fulvoskābju vecuma noteikšanu no upju sedimentiem, kur iegūtie <sup>14</sup>C dati par paraugu vidējo vecumu parādīja, ka fulvoskābes, kas izdalītas no Suvani upes (ASV), ir aptuveni 30 gadus vecas (Thurman, 1985). Savukārt, augsnes fulvoskābju vecums var sasniegt līdz 500 gadiem, bet augsnes humīnskābes var būt pat 1600 gadu vecas (Jenkinson, 1981), kas liecina par humusvielu noturīgo dabu (Tipping, 2002).

Humusvielas ir augstmolekulāri savienojumi un faktiski tās veido daudzi tūkstoši vai pat simti tūkstoši individuālu molekulu. Humusvielu polidispersiju raksturo molekulu masas attiecība pret molekulas vidējo vērtību (Swift, 1989). Kamerona (Cameron et al., 1972) pētījumā augsnes humīnskābes tika frakcionētas, pielietojot gēlfiltrācijas metodi, un iegūto frakciju molekulas lielums sasniedz no 2400 līdz 1360000 g mol<sup>-1</sup>. Veršavs (Wershaw, 1986) izvirzīja pieņēmumu, ka humusvielu molekulas pēc būtības nav lielas, un acīmredzot, to augstā molekulas lieluma liecina par nelielu monomēru agregāciju. Itāļu pētnieki Kontē un Pikolo (Conte and Piccolo, 1999), pamatojoties uz augstspiediena gēlfiltrācijas eksperimenta rezultātiem, izteica apgalvojumu, ka augsnes humusvielu sastāvā ietilpst primāras vienības ar nelielu molekulas masu. Savukārt, dabas ūdeņu HV molekulas ir krietni zemāka, aptuveni 1400 g mol<sup>-1</sup>, kas raksturīgs fulvoskābēm (Wilkinson et al., 1993).

## 1.2. Humusvielu izdalīšanas metodes

Humusvielu izdalīšana ir samērā sarežģīta procedūra, jo bez humusvielām ir sastopami arī citi zemmolekulāri un augstmolekulāri savienojumi, kā lipīdi, aminoskābes, kā arī neorganiskās vielas un minerāli. Ir izstrādātas vairākas humusvielu izdalīšanas un attīrīšanas metodes. Lai vieglāk varētu salīdzināt iegūtos rezultātus, kā arī, lai noteiktu, kura metode ir vislabāk piemērota, tiek rekomendētas standartmetodes (Stevenson, 1982). Stīvensons ir izdalījis četrus kritērijus, kuriem jāatbilst ideālai humusvielu ekstrahēšanas metodei no kūdras un augsnes:

- metode nedrīkst izmainīt izdalītā materiāla dabiskās īpašības;
- izdalītajām HV jābūt brīvām no neorganiskajiem piemaisījumiem (daudzvērtīgie katjoni, māla daļiņas);
- ekstrahēšana ir ideāla, ja iegūtās humusvielu frakcijas pārstāv visu molekulu masu rindu;
- metode ir pielietojama humusvielu izdalīšanai no dažādām vidēm.

Humusvielu izdalīšanai no cietās fāzes vides materiāliem, kā augsne, kūdra, nogulumi, galvenais ierobežojums ir tāds, ka tikai salīdzinoši neliela humusa daļa atrodas brīvā veidā, jo lielākā daļa atrodas dažādās formās saistoties ar augsnes minerāliem, tāpēc paraugu apstrādē izmanto skābes vai kompleksveidojošos reaģentus (Stevenson, 1982). Visbiežāk kūdras HV ekstrahēšanai izmanto nātrija hidroksīda (NaOH) šķīdumus, jo tie ļauj izdalīt 30–60% augsnes vai kūdras HV (Schnitzer, 1978; Kononova, 1966).

Humusvielu izdalīšanai tiek izmantoti arī vairāku minerālskābju sāļi, neorganiskie un organiskie šķīdinātāji, zemmolekulāras skābes. Minēto sāļu efektivitāti humusvielu ekstrakcijai no augsnes nosaka to spēja aizkavēt kalcija, kā arī citu daudzvērtīgo katjonu pārīšanu nešķīstošu nogulšņu veidā.

Humusvielas no augsnes un kūdras, saskaņā ar standartizētām metodēm, parasti tiek izdalītas ar 0,1 M NaOH vai 0,5 M NaOH (Thurman and Malcolm, 1981; Schnitzer, 1978). Apstrādājot kūdru, augsni vai nogulumus ar NaOH šķīdumu iegūst kūdras un augsnes neekstrahējamās organiskās vielas jeb ūdenī nešķīstošo humusvielu frakciju jeb humīnu un ekstrahējamās organiskās vielas jeb ūdenī šķīstošās humusvielu frakcijas.

Lai izdalītu humīnskābes, ekstrahējamo paraugu jāpaskābina ar sālsskābes (HCl) šķīdumu līdz pH vērtībai 1,5. Humusvielu izdalīšana no ūdens, salīdzinot ar cietās fāzes vides materiāliem, ir krietni sarežģītāka, jo humusvielu koncentrācija ūdenī ir nesalīdzināmi zemāka (līdz pat 1–10 mg L<sup>-1</sup>) (Kļaviņš, 1998).

Humusvielu izdalīšanu no kūdras aprūrina tas, ka tikai neliela daļa no humusa ir brīvā formā. Humusa lielākā daļa ir saistīta ar minerāliem un satrudējušām sūnām dažādos savienojumos, tāpēc, lai iegūtu humusvielas, ir nepieciešams “izjaukt” humusvielu saistības formas (Kononova, 1966; Орлов, 1990; Stevenson, 1982).

Tradicionāli humusvielu ekstrakcijā tiek izmantots zemas temperatūras režīms, kur humīnskābes tiek izdalītas un attīrītas, izmantojot Starptautiskās humusvielu pētnieku savienības (IHSS) rekomendētās metodes (Tan, 2005). Proti, gaissaus un smalki saberzts kūdras paraugs tiek apstrādāts ar reaģentu slāpekļa vidē, maisot 24 h. Suspensija tiek filtrēta, tad iegūto filtrātu paskābina ar koncentrētu HCl (sālsskābi) līdz pH < 2, kamēr izgulsnējas humīnskābes. Iegūtās humīnskābes tālāk attīra, tās atkārtoti šķīdinot un izgulsnējot, līdz tās izžūst.



**Kavitācija** ir samērā intensīva humusvielu izdalīšanas metode, kas notiek pie augsta enerģijas blīvuma no 1–1018 kW m<sup>-3</sup>. Ir vairāki ierobežojošie faktori šīs metodes pielietošanā. Piemēram, brīvie radikāļi, kas rodas tvaiku disociācijas procesā, var iestrēgt kavitācijas burbuļos. Kavitācija izpaužas kā šķidrums mikrocirkulācija reaktorā, paātrinot transporta procesu (Gogate et al., 2006; Lin and Yen, 1993). Huminskābju izdalīšana no kūdras, izmantojot hidrodinamisko kavitācijas reaktoru, ļauj apstrādāt kūdru plūsmas režīmā intensīvā hidrodinamiskā režīmā, karstuma iedarbībā.

**Humusvielu ekstrakcijas metode**, izmantojot elektrisko izlādi (~18 kV), balstās uz HV ekstrakciju plūsmas režīmā, kūdru apstrādājot ar reaģentiem, kā KOH vai NaOH. Izlādes procesa laikā, veidojas plazmas lauks ar augstu temperatūru un triecienu viļņi starp elektrodiem, kas veicina ekstrakcijas vides intensīvu sajaukšanos, kā arī kūdras šķiedru sabrukšanu (Gogate et al., 2006; Kurets et al., 1999). Ekstrakcija tiek veikta apstrādājot kūdru ar 1% NaOH šķīdumu 15 minūtes. Iegūtās humusvielas tiek filtrētas, un filtrātu paskābina ar koncentrētu HCl pie pH<2, lai izgulsnētu humīnskābes. Iegūtās humīnskābes atkārtoti šķīdina un izgulsnē ar demineralizētu ūdeni, tad žāvē līdz to pilnīgai izžūšanai.

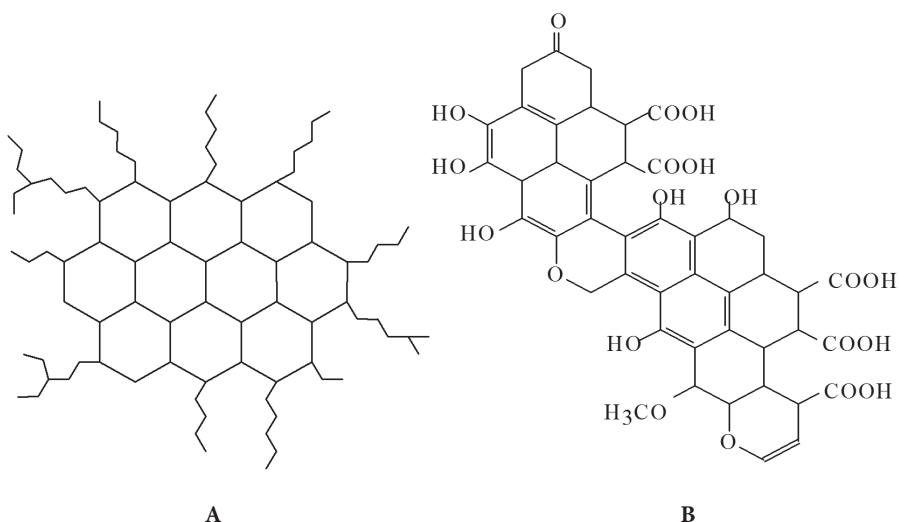
**Ultraskaņas izmantošana** HS izdalīšanā ir vairāk ieteicama ekstrakcijai no nepilnīgi degradēta materiāla, piemēram, komposta (Proestos and Komaitis, 2006). Metodē spiediena izmaiņas šķidrā fāzē tiek ietekmētas, izmantojot ultraskaņas viļņus ar jaudu 0,01–1 kW. Ultraskaņas metode ietver kūdras maisījuma apstrādi, kuru veic ultraskaņas vannās (Yasuai et al., 2005; Mason et al., 2004).

### 1.3. Humusvielu uzbūve

Humusvielas ir heterogēnas uzbūves vielas, kuru sastāvs atšķiras atkarībā no ieguves vietas, un tas var mainīties humusvielu izdalīšanas gaitā. Pilnveidojoties zināšanām par HV veidošanos un attīstoties jaunām pētniecības metodēm, mainījušies arī priekšstati par humusvielu molekulu uzbūvi. Ir izstrādāti vairāki humusvielu molekulas iespējamie struktūras modeļi. Linhīrs un līdzautori (Leenheer et al., 1989) piedāvā vairākus modeļus, kuros aprakstīto savienojumu aptuvenā molekulmasa sasniedz 800 g mol<sup>-1</sup>, kas raksturīgs mazāka izmēra molekulām. Savukārt, Šultens (Schulten, 1996) piedāvā humīnskābju struktūru apskatīt trīsdimensionālā formā, kur var novērot izteikti augstu šķērssūšanas pakāpi, bet C saturs sasniedz vairāk par 67% un skābekļa saturs nav zemāks par 25%. Pastāv vairākas humusvielu molekulu struktūras, kurās var veidoties saites starp katjoniem. Visbiežāk sastopamās funkcionālās grupas ir karboksilgrupas un fenolu hidroksilgrupas (Tipping, 2002).

Pirmie HV struktūru modeļi (1930–1950) tika izstrādāti, balstoties uz aptuvenām zināšanām par augsnes humusa struktūru. Pirmās HV struktūras (skat. 1.3. att.) tika attēlotas kā telpiskas, kuras veidoja kondensēti aromātiskie gredzeni ar alifātiskām sānu virknēm. Sākotnējie HV uzbūves modeļi parādīja to nozīmi organiskā materiāla transformēšanā un iespējamo lomu ogļū, naftas un fosilo nogulumu veidošanā (Kasatockhin, 1951; Fuchs, 1930).





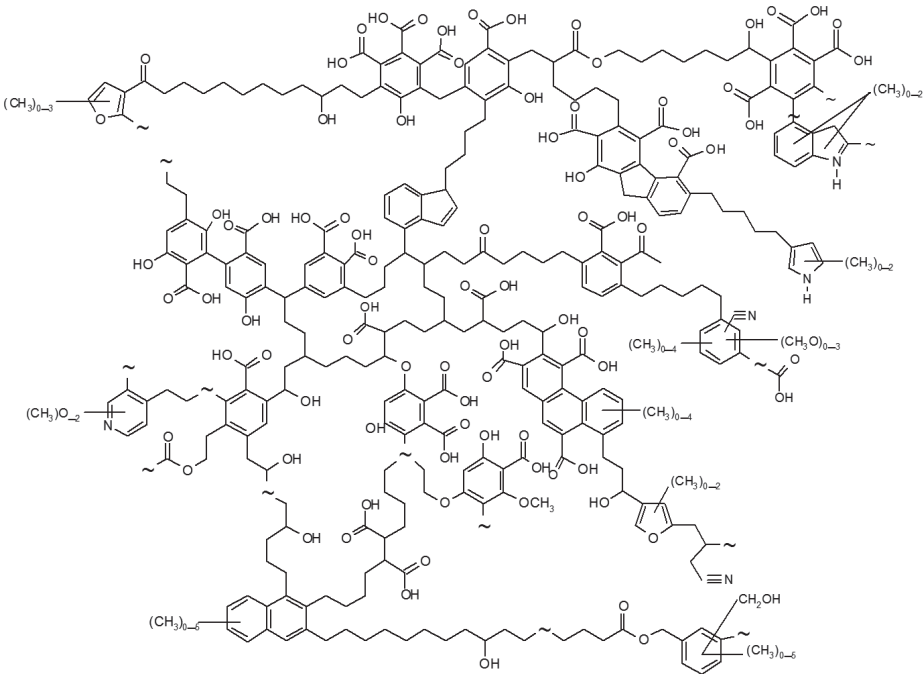
1.3. attēls. Humīnskābes iespējamā struktūra: (A) Kasatockhin, 1951, (B) Fuchs, 1930

Nākamais HV molekulas struktūras modelis pamatojās uz atšķirīgu struktūrelementu, kā lignīna atlikumu, kondensētu hinoidālu struktūru, grupēšanu, iegūstot struktūras, pēc kurām varētu izskaidrot dažādas HV īpašības (Dragunov, 1948). Dragunova izstrādātais modelis balstījās uz 20. gs. 40. gadu zināšanām par galvenajām humusvielu īpašībām un struktūru, ko eksperimentāli izdevās pierādīt tikai pēc 50 gadiem. Izstrādātajā HV modelī tika apvienotas humusvielu un zemmolekulāro savienojumu pamatīpašības, kas ļāva prognozēt humusvielu lomu un īpašības apkārtējā vidē.

Datu trūkums un to kļūdaina interpretācija par HV struktūru veicināja teorētisku struktūras modeļu izveidošanu. Piemēram, Kleinhempela un Flaiga piedāvātā humusvielu struktūra pamatojās uz zināšanām par lignīna struktūru 60. gados (Kleinhempel, 1970; Flaig, 1960). Turpretī, 70. gados tika atklāti alifātiskie un aromātiskie komponenti fulvoskābju molekulas struktūrā, kas aizvietoti ar O saturošām funkcionālajām grupām. Tika izvirzīta hipotēze, ka fulvoskābju molekulas struktūrā ir salīdzinoši mazāks aromātisko struktūru daudzums nekā HS molekulā, tāpēc fulvoskābēm ir vāji izteikts aromātisko ogleņdeņražu centrs, kas vairāk satur alifātiskās sānvirknes (Orlov, 1990).

Šnitzeris (Schnitzer, 1978) radīja apvērsumu HV struktūru modeļu izveidē, izstrādājot humusvielu makromolekulu degradēšanas metodi, ko plaši pielieto arī mūsdienās. Galvenie procesi HV sadalīšanā ir oksidēšana, reducēšana, hidrolīze un termiskā degradēšana jeb pirolīze.

Šulcens un Šnitzeris (Schulten and Schnitzer, 1993) izstrādāja humīnskābes modeli (skat. 1.4. att.), balstoties uz spektrofotometrijas, degradatīvo metožu (ķīmiskā, oksidatīvā un reducējošā degradācija) rezultātiem, kur izstrādātā modeļa makromolekulas vispārinātā formula ir  $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$ .

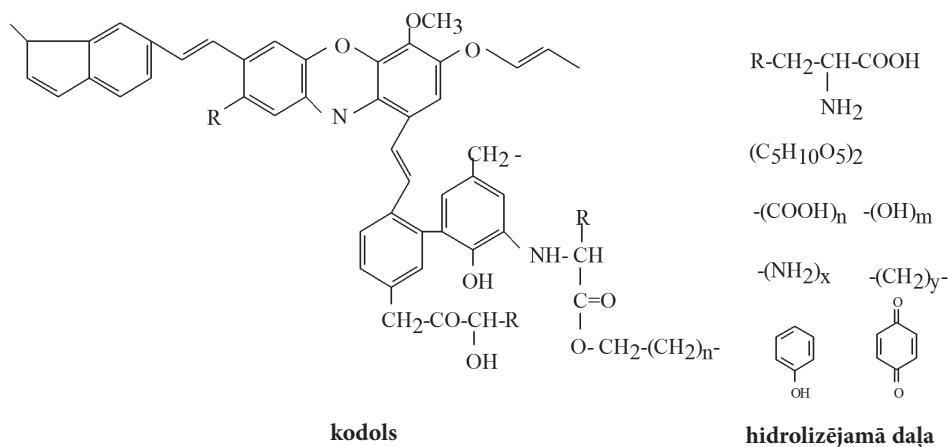


#### 1.4. attēls. Humīnskābes makromolekula (pēc Schulten and Schnitzer, 1993)

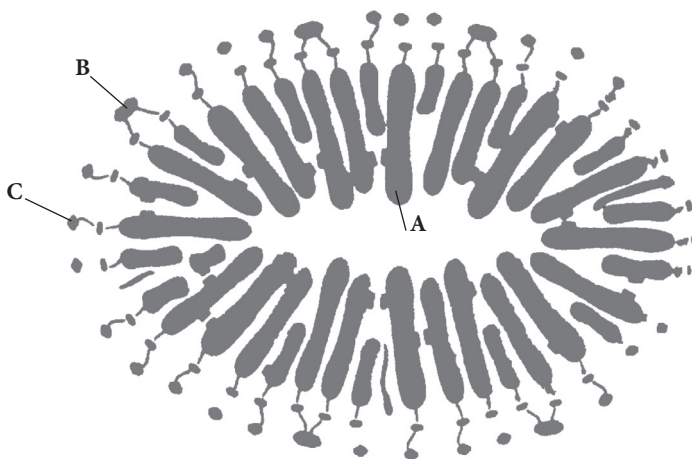
HV molekulu veido polimēras dabas struktūrelementi, kuru galvenajā struktūrā ietilpst divas vai trīs hidroksilgrupas saturoši fenolu aromātiskie gredzeni ar  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-N=$ ,  $-S-$  un citām grupu saitēm, kā arī N savienojumi cikliskās formās un peptīdu ķēdēs (Stevenson, 1982).

Fulvoskābes molekulai raksturīgas neizteiktas aromātiskās struktūras, salīdzinot ar humīnskābes molekulu, jo tās struktūrā ir mazāks oglekļa daudzums un augstāks ūdeņraža saturs, tāpēc fulvoskābju molekulā ir vāji izteikts kodols (aromātisko ogļūdeņražu kodols) un tās vairāk satur alifātiskās sānu virknes (Орлов, 1990) (skat. 1.5. att.).

Nepārtraukti jaunas koncepcijas papildina humusvielu uzbūves izpēti. Viena no jaunākajām teorijām par HV struktūru, humusvielas rakturo kā micellu agregātus (skat. 1.6. att.), proti, humusvielām dabas vidē piemīt spēja veidot supramolekulārus agregātus. Humusvielas makromolekulas sastāvā ir divu veidu reģioni, polārie un nepolārie, tāpēc HV koncentrācijai, pārsniedzot kritisko micellu koncentrāciju, ūdens šķīdumā veidojas agregāti, kuru iekšpusē atrodas hidrofobākas molekulu daļas, kā aromātiskās un poliāromātiskās struktūras, alifātiskās ķēdes. Turpretī, micellu virsmu veido HV sastāvā esošās polārās grupas, respektīvi, fenolu hidroksilgrupas un karboksilgrupas (Wershaw, 1986).



1.5. attēls. Fulvoskābes hipotētiskā struktūra (Орлов, 1990)



1.6. attēls. Humusvielu micellārās uzbūves shematisks attēlojums: A – amfilāla humusvielu molekula; B, C – ar humusvielām saistītie joni (Wershaw, 1986)

Aizvien jauni priekšstati tiek piedāvāti humusvielu un fulvoskābju uzbūves modeļu izveidē, kurus papildina jaunas koncepcijas. Pašreiz vēl nav izstrādāts tāds humusvielu struktūras modelis, kas pilnībā atspoguļotu visas humusvielu īpašības un esošos priekšstatus par organiskās vielas humifikācijas gaitu un bioloģiskās degradācijas procesiem, kā arī pilnībā nav izskaidrota piedāvāto struktūru izveidošanās, tāpēc pētījumi par HV struktūru un īpašībām varētu būt viens no HV galvenajiem izpētes jautājumiem nākotnē. Galvenā nozīme humusvielu uzbūves modeļu izpētes turpināšanai saistās ar nepieciešamību izskaidrot humusvielu mijiedarbību ar citām vielām, piemēram, metālu joniem un to kompleksiem un izprast HV lomu vidē notiekošajos procesos.

## 1.4. Humusvielu funkcijas vidē

Humusvielām apkārtējā vidē ir nozīmīga loma, kā dabiskas izcelsmes noturīgo organisko vielu galvenajai daļai (Wetzel, 1975). Humusvielām piemīt kompleksa uzbūve, kas veidojas sadaloties augu, dzīvnieku un mikroorganismu materiālam. HV ir bagātas un stabilas vielas biosfērā un pazemes vidē, kas augsnēs, ūdeņos un nogulumos var atrasties gan daļiņu, gan izšķīdušā formā. HV mijiedarbojas ar dažādām izšķīdušām vielām, tām piemīt adsorbcijas spējas, un ir fotoķīmiski aktīvas vielas. Pateicoties HV struktūrai, ūdens aiztures īpašībām, HV sāka izmantot lauksaimniecībā. Ūdens apgādes nozarē humusvielām ir negatīva ietekme, jo to klātbūtne ietekmē ūdens krāsu, savukārt, hlorēšanas rezultātā, palielinās potenciāli mutagēnu blakusproduktu veidošanās iespējamība. Mūsdienās humusvielas tiek apskatītas tieši no dabas vides aspekta (Tipping, 2002).

Humusvielām piemīt spēja absorbēt ultravioleto gaismu un redzamo gaismu, tāpēc tām piemīt dzeltena līdz brūna nokrāsa (Stevenson, 1994; Bloom and Leenheer, 1989; MacCarthy and Rice, 1985). Mijiedarbība ar dažiem metāliem, piemēram dzelzi, var pastiprināt HV krāsu. Absorbcijas īpašības var tikt pielietotas, nosakot izšķīdušo humusvielu koncentrācijas, kā arī palīdz iegūt izpratni par izšķīdušajām organiskajām vielām apkārtējā vidē (Buffle, 1988; Tipping et al., 1988). Humusvielu optiskās īpašības ietekmē apkārtējo vidi, proti, HV spēja absorbēt gaismu, var veicināt augsnes sasīšanu (Stevenson, 1994). Ūdenī humusvielu klātbūtne kavē gaismas iekļūšanu tajā, ietekmējot pirmprodukciju (Schindler and Curtis, 1997).

Humusvielām raksturīga akumulēšanās augsnēs, respektīvi, augsnēs uzkrājas ar humusvielām saistītie visi galvenie dzīvo organismu barošanās elementi, no kuriem 90–99% veido slāpekļis (N), ievērojama daļa sēra (S) un fosfora (P), kā arī mangāns (Mn), ogleklis (C), kālijs (K), kalcijs (Ca), dzelzs (Fe) un gandrīz visi mikroelementi.

HV raksturo arī transportējošā funkcija, kuru nosaka organisko un minerālo vielu ģeoķīmisko plūsmu veidošanās, sevišķi ūdens vidē, kur veidojas noturīgi, bet salīdzinoši viegli šķīstoši humusvielu savienojumi ar dažādu metālu katjoniem, hidroksīdiem, organiskajām vielām un alumosilikātiem.

Humusvielu regulējošā funkcija nosaka daudzus vidē noritēšos procesus, kā augsnes struktūras un fizikālo īpašību veidošanos, augu barošanos, augsnes siltuma režīma regulēšanu, kā arī ietekmē līdzsvara uzturēšanu jonu apmaiņas reakcijās.

Humusvielas darbojas arī kā ģeoķīmiskā barjera (protektorā funkcija), aizsargājot augsni no sausuma un pārmitruma, erozijas un deflācijas, saglabājot augsnes fizikālās īpašības pie antropogēnām slodzēm, kā arī mazinot toksisko vielu negatīvo iedarbību un migrāciju vidē.

Humusvielu fizioloģiskā funkcija izpaužas kā HV tiešā fizioloģiskā iedarbība uz augiem un mikroorganismiem (Орлов, 1990).

Humusvielu spēja aktīvi mijiedarboties ar dažādām vidē esošām vielām nosaka to lielo nozīmi dabā noritēšajos procesos (skat. 1.3. tab.), bet, ņemot vērā, HV procentuālo saturu augsnēs, kūdrā, tās spēj būtiski ietekmēt pašas vides īpašības, kā arī bioloģisko procesu norisi tajā.

**Vispārīgs vidē noritošo procesu raksturojums, kuros humusvielām ir būtiska nozīme**  
(izstrādājusi autore, izmantojot Tipping, 2002)

Vides jautājums/process	Humusvielu nozīme
Oglekļa saistīšana	Galvenā oglekļa tilpe, oglekļa savienojumu transports un akumulācija
Gaismas iekļūšana ūdeņos	Gaismas absorbcija
Augsnes sasilšana	Saules radiācijas absorbcija
Augsnes un ūdens paskābināšanās*	Protonu, alumīnija un katjonu saistīšana augsnēs un ūdeņos
Barības vielu avots	Oglekļa, slāpekļa, fosfora un sēra avots
Barības vielu kontrole*	Dzelzs un fosfātu saistīšana
Mikroorganismu metabolisms	Mikrobu substrāts
Dēdēšana, erozija	Minerālu šķīdības veicināšana
Augsnes veidošanās (podzolēšanās)*	Izšķīdušo HV un saistīto metālu (Fe, Al) pārvietošana
Sīkdisperso nogulumu īpašības*	Virsmas adsorbpcija un koloīdo īpašību pārveidošana
Augsnes struktūra*	Agregācijas ietekme uz augsnes minerālajām cietajām daļiņām
Fotoķīmija	Fotoķīmisko reakciju norises kontrole
Smagie metāli	Saistīšana, transports, ietekme uz biopieejamību, oksidēšanās-reducēšanās reakcijas
Pesticīdi, svešdabīgās vielas*	Saistīšana, transports, ietekme uz biopieejamību
Radioaktīvo atkritumu likvidēšana*	Radionuklīdu jonu saistīšana un transports gruntsūdeņos
Vides buferīpašības*	Protonu un metālu jonu koncentrāciju kontrole

\* vides procesā ir būtiska katjonu saistīšana

Humusvielas ir neatņemama vides sastāvdaļa, un to nozīme apkārtējās vides procesos ir neizmērojama. Kā viena no vidēm, kurā HV ir noteicošā loma, ir augsne, ietekmējot gan augsnes svarīgākās īpašības, gan tās auglību, fizikālās un ķīmiskās īpašības, barības vielu apriti un augsnes bioloģisko aktivitāti.

## 1.5. Humusvielu mijiedarbības raksturojums ar metālu joniem

Humusvielām piemīt spēja saistīt metālu jonus ievērojamās koncentrācijās, turklāt, tikai daļu no saistīšanās kapacitātes nosaka jonu apmaiņas reakcijas, bet pārējo daļu nodrošina kompleksu veidošanās spēja. Humīnskābju virsmas laukums (~2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ir ievērojami augstāks par citu vidē esošo minerālu virsmas laukumu, kas ietekmē humīnskābju – metālu jonu (HS-Me) mijiedarbības intensitāti (Weber, 1988). Kompleksu veidošanās

process starp humusvielām un metālu joniem parasti notiek ļoti ātri (Choppin and Clark, 1991; Hering and Morel, 1990).

Izveidotu kompleksu stabilitāte ir atkarīga no helātu (ligandi, kas satur vairāk kā vienu funkcionālo grupu) gredzenu izmēra un kompleksu struktūru telpiskajiem ierobežojumiem (Kļaviņš, 1998). Mijiedarbības process starp humusvielām un metāliem var notikt saistoties ar HV makromolekulas virsmu. Ir izstrādāti vairāki konceptuālie modeļi (kompakto slāņu modelis, izkļiedēto dubultslāņu modelis u.c.), kas raksturo saistišanos un lādiņu izkļiedi uz molekulu virsmām (Buffle, 1988).

Ir vairākas metodes, pēc kurām nosaka Me-HV stabilitātes konstantes (Boggs et al., 1985), piemēram, potenciometrija, hromatogrāfiskās metodes, fluorescences dzēšana. Humusvielu kompleksu stabilitātes ar tādiem elementiem, kā dzīvsudrabs, varš, svins, parasti ir augstākas, savukārt, zemākas tās ir ar kalciju, nātriju, magniju un cinku. Metālu jonu un HV mijiedarbība ir cieši saistīta ar metālu atrašanos ūdens vidē. Pielietojot šīs analīzes, var noteikt dažādas metālu formas, kā arī ir iespējams atšķirt brīvos vai hidratētos metālu jonus no tiem, kas saistīti ar HV (Weber, 1988).

Pirmie novērojumi attiecībā uz humusvielu spēju mainīt metālu valenci tika veikti 1946. gadā (Heintze and Mann, 1946). Sākotnēji pētījumi tika veikti ar augsnes humusvielām, ieskaitot arī ūdeņu humusvielu īpašību izpēti. Šie pētījumi aizsāka padziļinātu humusvielu ģeoķīmisko funkciju izpēti. Izšķīdušajām humusvielām ir būtiska nozīme vanādija savienojumu reducēšanā (Szalay and Szilagy, 1967). Vairāki pētījumi ir pierādījuši, ka humusvielas ir viens no galvenajiem faktoriem, kas nosaka gan dzelzs atrašanās formu, gan valenci ūdenstilpēs (Kļaviņš, 1998). Paralēli šiem pētījumiem tika noteikta arī humusvielu oksidatīvā aktivitāte. Meisels (Meisel et al., 1979) atklāja, ka humusvielas spēj oksidēt  $\text{Cu}^+$  par  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  par  $\text{Sn}^{+4}$ .

Metālu saistišanās procesā ar humusvielām, izveidojas Me-HV kompleksi, kā rezultātā tiek izmainīta metālu valence, toksicitāte, mobilitāte, ietekmējot metālu ģeoķīmisko izturēšanos (Dissanayake, 1991). Kopējā HV-metālu jonu saistišanās kapacitāte sasniedz 200 līdz 600  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (Rashid, 1985), bet lielāka saistišanās spēja ir noteikta fulvoskābēm ar zemāku molmasu (Ledn, 1993).

Humusvielu ietekmi uz metālu saistišanu vislabāk var novērot, analizējot metālu koncentrācijas ar trūdvielām bagātos nogulumos vai kūdrā. Kūdrā urāns ir bagātināts tūkstošiem reižu, salīdzinot ar tā koncentrāciju apkārtējos purva ūdeņos (Rashid, 1985). Humusvielu klātbūtnē metālu, kā sudrabs, zelts, platīns, dzīvsudrabs, šķīdība palielinās (Baker, 1973), turklāt, ir noskaidrots, ka humusvielas palielina arī metālu sulfīdu, karbonātu un silikātu šķīdību (Rashid, 1985).

HS-Me mijiedarbības rezultātā ievērojami samazinās metālu jonu toksiskums, kas ir nozīmīgs HS-Me kompleksu īpašību aspekts (Markich et al., 1996).

Tika veikts pētījums par humīnskābju izmantošanu vara (Cu), cinka (Zn) un svina (Pb) toksiskuma samazināšanā, izmantojot fotobaktēriju *Vibrio fischeri* kā testorganismu. HS ietekme uz smago metālu toksiskumu tika novērtēta atkarībā no laika un izejas šķīduma koncentrācijas. Tika novērots, ka vara un svina toksiskuma rādītāji ir savstarpēji salīdzināmi, turpretī, cinka toksiskums ievērojami samazinās. Vara toksiskums samazinās, paraugam pievienojot humīnskābes, kamēr cinka toksiskums paliek gandrīz nemainīgs, savukārt, svina toksiskums pieaug, atkarībā no humīnskābju koncentrācijas. Mijiedarbības sinerģisms tika novērots starp metālu pāriem Cu-Zn un Pb-Zn. Pētījumā

secināts, ka humīnskābju pievienošana ievērojami samazina metālu pāru, kā Zn-Cu un Cu-Pb toksiskumu, bet nenozīmīga metālu pāra Cu-Pb toksiskuma samazināšanā (Tsiridis et al., 2006).

Itālijā veikts pētījums par augšņu rekultivāciju stipri piesārņotā rūpniecības reģionā ar organiskajiem piesārņotājiem, pievienojot eksogēnās HS augsnes attīrīšanā. Ievērojams piesārņojuma samazinājums (70–90%) tika konstatēts, kad sākotnēji augsnes tika apstrādātas ar humīnskābēm, vēlāk pievienojot ūdenī šķīstošo dzelzs porfirīnu (FeP) kā katalizatoru. Piesārņojošo vielu koncentrāciju samazināšanās rezultātā, pēc augsnes kombinētās apstrādes ar humīnskābēm un dzelzs porfirīnu, tika novērota kovalento C–C un C–O–C saišu veidošanās starp augsnes piesārņojošām vielām un izmainītajām HS molekulām. Iegūtie dati var noderēt, lai kvantitatīvi samazinātu toksiskumu stipri piesārņotās augsnes un aizkavētu piesārņojošo vielu izkliedi apkārtējā vidē (Sannino et al., 2013).

Citā pētījumā cinka (Zn) un kadmija (Cd) akūtā toksiskuma novērtēšanai tika izmantotas kūdras un augsnes humīnskābes, kā arī upju ūdeņu fulvoskābes, kā testorganismu izmantojot aļģes. Tika novērots, ka metālu toksiskums ievērojami samazinājās HS klātbūtnē, pretēji fulvoskābēm, pateicoties metālu sadalīšanās procesam starp koloidālo un pilnīgi izšķīdušo frakciju. Tika novērotas dažas kopsakarības Zn un Cd toksiskuma samazināšanās procesā, izmantojot HS, proti, HS klātbūtne samazina brīvo metālu jonu daudzumu. Me-HS kompleksiem piemīt augsta molmasa, un tie ir relatīvi stabili metālu apmaiņas reakcijās, tādēļ metāli ir mazākie pieejami. Cita kopsakarība balstās uz HS spēju adsorbēties uz aļģu virsmām pasargājot šūnas no kadmija un cinka brīvajiem joniem (Koukal et al., 2003).

HS-Me mijiedarbību var nodrošināt vairāka veida saistības izveide, piemēram, nespēciskā saistība, kas rodas elektrostatiskās pievilkšanās rezultātā, saistoties HS negatīvi lādētajai daļai ar metāla pozitīvi lādētām daļiņām. Lielāka iespēja veidot kompleksus būs augstāk lādētiem metālu joniem. Ķīmiskie elementi, kā  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  veido saites neitrālā vidē, savukārt,  $\text{H}^+$  un Al savienojumi – skābā vidē. Saišu skaits šāda veida reakcijās ir vienāds ar saistīto metālu apjomu, kas varētu būt ap  $10^{-3}$  mol  $\text{g}^{-1}$ . Savukārt, vājās saites veido skābekli saturošie ligandi, kas varētu būt karboksilgrupas, fenolu hidroksilgrupas un citu vājo skābju funkcionālās grupas. Metālu joni saistoties ar funkcionālajām grupām, vienlaicīgi veido kompleksus ar vienkāršām organiskajām skābēm, kurām ir O saturoša funkcionālā grupa. Šāda veida reakcijās var būt iesaistīti gan viens, gan vairāki ligandi, veidojot iekšējās vai ārējās sfēras kompleksus, kas ir atkarīgi no iesaistītajiem metālu joniem.

Dabiskā vidē kompleksus ar HS veido katjoni, bet kompleksveidošanā piedalās tikai atsevišķas humīnskābes molekulas frakcijas, tādējādi, HS saglabā savu negatīvo lādiņu. HS-Me mijiedarbību var nodrošināt stipru saišu veidošanos, kuras ir atbildīgas par ļoti lielu dažādību kompleksu veidā. Šāda veida saites veidojas ar O, N, S saturošajām funkcionālajām grupām, izveidojot trīskāršus vai četrkāršus kompleksus. Slāpekli saturošo funkcionālo grupu piedalīšanos kompleksveidošanā var novērot, pielietojot spektrālās analīzes metodes (Tipping, 2002).

Katjonu saistīšanā būtiska nozīme ir tādiem humusvielu raksturlielumiem, kā molekulas izmērs un forma. Galvenie aspekti, kas raksturo HV molekulas izmēru un formu, ir šķīdības pakāpe, kas parāda, cik cieši šķīdinātājs (piemēram, ūdens) ir saistīts ar HV šķīdumā, un kāda ir HV konformācija, kas parāda molekulu funkcionālo grupu relatīvo

novietojumu. Daži autori apgalvo, ka humusvielu molekulām ir izstiepta struktūra, un, pateicoties to tilpumam, ūdens daudzums tajās var sasniegt līdz pat 90% (Birkett et al., 1997; Clapp et al., 1989; Buffle 1988). Marinskis (Marinsky, 1987) humusvielas salīdzināja ar gēliem, proti, tās ir makromolekulas, kurās ir iesprostoti lieli šķīdumu daudzumi. Pateicoties molekulu elastībai, tās var apvienot ligandu grupas, veidojot vairākus saistīšanās centrus, kur viena metāla jona saistīšana var izraisīt izmaiņas struktūrā, ietekmējot turpmāko saišu veidošanu. Elektrostatiskais lauks, kas saistīts ar humusvielu molekulu, var ietekmēt HV saistīšanos ar katjoniem, kas atkarīga no molekulas izmēra un formas, kā arī no lādēto grupu atrašanās (Tipping, 2002).

Vēl viens raksturlielums, kas būtiski ietekmē katjonu saistīšanos, ir humusvielu īpatnējā virsmas platība, pēc kuras var noteikt, vai ap HV molekulu uzkrājas pretjoni (Tipping, 2002).

Benedeti (Benedetti et al., 1995) ir veicis plašus pētījumus kūdras humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības izpētē, balstoties uz vairākiem modeļiem. Pētījumos tika pierādīta humusvielu heterogenitātes nozīme kompleksveidošanās efektivitātē.

Ir veikti vairāki pētījumi, kuros pierādīta pH un jonu spēka ietekme attiecībā uz HV-Me mijiedarbību. Tika novērots, ka saišu veidošanās ar tādiem sārnu metālu katjoniem, kā  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ir tieši atkarīga no pH vērtībām, kas saistīts ar lādiņu neitralizācijas procesu (Bonn and Fish, 1993; Gamble, 1973). Metālu jonu un humusvielu kompleksveidošanās procesā būtiska nozīme ir jonu spēkam, kur, pateicoties spēcīgākam molekulas lādiņam, jonu spēks ievērojami ietekmē HV, salīdzinot ar mazmolekulārajiem ligandiem (Tipping, 2002).

Kompleksveidošanās reakcijām piemīt kinētisks raksturs un tās notiek samērā ātri, piemēram, HV un  $\text{Cu}^{2+}$  reakcija par 89% notiek pirmajās 0,3 sekundēs (Lin et al., 1994). Citos kompleksveidošanās kinētikas pētījumos reakcijas sākumfāze ir vērtēta kā ātra, taču kompleksveidošanās līdzsvars tika sasniegts 12–48 h laikā atkarībā no HV izcelsmes un izmantotā metāla, tādēļ kompleksveidošanās stabilitātes konstanšu precīza noteikšana iespējama tikai pēc 24 h paraugu izturēšanas (Tipping, 2002).

Kompleksus, kuri izveidojas sekundes līdz minūtes laikā sauc par labiliem kompleksiem, turpretī, kompleksus, kuros ligandu apmaiņas process notiek salīdzinoši lēni, sauc par inertiem kompleksiem, kas visbiežāk ir  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  un platīnmetālu veidotie kompleksi (Jansons, 1993). Izveidoto kompleksu stabilitāte pieaug, ja kompleksveidošanās reakcijā piedalās sēru saturošās funkcionālās grupas, kuras, savukārt, nodrošina stabili saistīšanos ar kadmija un dzīvsudraba joniem. Marks un Heimans (Marx and Heumann, 1999) ir pētījuši hroma un vara savienojumu kinētisko stabilitāti, izmantojot radioaktīvos izotopus metālu jonu apmaiņas ātruma noteikšanā. Tika noteikts, ka trīsvērtīgā hroma savienojumi ir kinētiski stabilāki.

Daudzi pētījumi ir par metālu jonu difūziju dažādās ūdenī šķīstošās sistēmās, kas ir saistītas ar brīvajiem joniem. Metālu joni šķīst kā kompleksi, piemēram, ar humusvielām dabas ūdeņos. Tādējādi, ir nepieciešams izpētīt šo kompleksu difūzijas raksturu, lai izprastu difūzijas parādību dabā. Ir veikti pētījumi, kur tika salīdzināti brīvo metālu jonu difūzijas koeficienti un to kompleksveidošanās ar humusvielām, lai izprastu kompleksveidošanās raksturu ar humusvielām, metāla joniem, kā  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  difūzijas procesos un ar retzemju elementiem (REE). Brīvo metālu jonu difūzijas koeficienti ir atkarīgi no jonu potenciāla, kas netika novērots humusvielu klātbūtnē. Pētījumi, kur tika salīdzināti



metālu kompleksu difūzijas koeficienti ar etilēndiamīntetraetiķskābi (EDTA), fulvoskābi un humīnskābi (HS), parādīja, ka molekulmasa (MW) vai ligandu izmērs ir būtisks HS un metālisko elementu kompleksu (HV-Me) difūzijā. Pētījumos par kompleksveidošanās raksturu, kur tiek noteikti difūzijas koeficienti starp humusvielām un metāla jonu kompleksiem, izmanto difūzijas šūnu metodi. Humusvielas ir nozīmīgi ligandi dažādiem daudzvērtīgiem metālu joniem, kam ir būtiska ietekme uz transporta procesiem ūdens sistēmās. Humusvielu kompleksveidošanās kavē metālu jonu sorbciju uz minerālu virsmām, kā arī veicina metālu jonu migrāciju. Katra jona difūzijā tiek zaudētas noteiktas īpašības, ko ietekmē kompleksveidošanās ar humusvielām, kuras nosaka metālu jonu difūzijas raksturu (Kenji and Yoshio, 2008).

## 1.6. Kompleksveidošanās procesa modeļi

Ir veikti vairāki mēģinājumi matemātiski modelēt katjonu reakcijas ar humusvielām. Modeļi, kas izstrādāti līdz šim, gandrīz visi ir bijuši līdzsvara modeļi, kuros operēja ar datu atbilstību, izmantojot eksperimentālos datus, lai iegūtu parametru vērtības, savukārt, jaunākie modeļi balstās uz neatkarīgām zināšanām, iepriekš nosakot mijiedarbības veidu.

Pētījumos par ligandu – protonu – metālu sistēmām modelēšana ir plaši pielietots veids informācijas apkopošanā par kompleksu veidošanās raksturu un stabilitāti. Humusvielas salīdzinoši mazāk pakļaujas šādai analīzei, jo kompleksveidošanās stehiometriju ir sarežģīti noteikt humusvielu heterogenitātes dēļ. Primārais modelēšanas uzdevums ir hipotēzes formulēšana, pēc tam seko katjonu – humusvielu mijiedarbības praktiskais pielietojums, proti, reakciju prognozēšana apkārtējā vidē (Tipping, 2002).

Vairāki autori, kā Perdue, Kinniburgs, Milne, Efraims, Vestals u.c., ir aprakstījuši katjonu – humusvielu modelēšanas procesu, mērķus un tā pielietojumu.

Sposito (Sposito, 1986) izdalīja divus modeļu veidus attiecībā uz metālu jonu saistīšanos ar humusvielām – maisījums un kvazidaļiņa. Pirmais modelis balstās uz zemmolekulāru organisku ligandu mijiedarbību ar metālu joniem, kurā ligandiem piemīt saistīšanās īpašības līdzīgas kā humusvielām. Otrais modelis pamatojas uz pieņēmumu, ka humusvielas ir hipotētisku daļiņu kopums, kuru saistīšanās īpašības sakrīt ar izejas materiāla īpašībām.

Modelis, kas raksturo viena katjona saistīšanos, tiek izteikts kā humusvielu ekvivalenta masa, ar kuru tiek apvienota tikai viena saistīšanās vieta. Šis modelis ir attiecināms vienīgi uz metālu saistīšanu, jo protonu saistīšanās dati aptver samērā plašu [H<sup>+</sup>] un humusvielu lādiņa diapazonu.

Saistīšanās tiek izteikta ar sekojošu vienādojumu (Tipping, 2002):

$$v = \frac{nK[M]}{1 + K[M]} \quad \{1\}$$

kur  $n$  – saistīšanās vietu daudzums, mol g(HV)<sup>-1</sup>,

$K$  – līdzsvara konstante, dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Līdzsvara konstante var tikt lietota arī kā nosacītā stabilitātes konstante, kas attiecās uz eksperimentu apstākļiem (pH, jonu spēks, citu katjonu koncentrācijas, temperatūra u.c.).

Skatčarda modelis balstās uz metālu saistīšanos vairākās vietās vienā makromolekulā pie noteiktām pH vērtībām, kas tiek izteikts ar vienādojumu (Scatchard, 1949):

$$v = \frac{n_1 K_1 / [M]}{1 + K_1 [M]} + \frac{n_2 K_2 / [M]}{1 + K_2 [M]} + \frac{n_3 K_3 / [M]}{1 + K_3 [M]} + \dots \quad \{2\}$$

Metālu saistīšanās procesa raksturošanā tiek pielietoti arī empīriskie vienādojumi. Vienkāršākais ir Freindliha vienādojums (izoterma), kas līdzīgi kā Lengmīra izoterma tika izstrādāts, lai raksturotu adsorbciju uz cietām virsmām. Freindliha vienādojums tiek aprakstīts ar vienādojumu (Tipping, 2002):

$$v = K [M]^n \quad \{3\}$$

kur  $K$  un  $n$  – empīriskās konstantes.

Ir izstrādāti vairāki jaunāki modeļi metālu – humusvielu kompleksveidošanās procesa raksturošanai. Viens no tiem tika izveidots balstoties uz vairāku saistīšanās centru noteikšanu un konkurenci ar metālu un protonu saistīšanos. Modeļi, kurā tika ietverts saistīšanās vietas neviendabīgums (heterogenitāte), kas tika atveidots kā likne, izstrādāja de Vits (de Wit et al., 1993), balstoties uz Lengmīra – Freindliha vienādojumu:

$$\theta = \frac{(Kc)^m}{1 + (Kc)^m} \quad \{4\}$$

kur  $\theta$  – fracionētais vietu izkārtojums,

$m$  – vērtība, kas raksturo vietas heterogenitāti.

Kūpals (Koopal et al., 1994) izstrādāja NICA modeli, kas lieliski atbilda metālu saistīšanās datiem, kuru pielietojot bija iespējams prognozēt protonu – metālu apmaiņas attiecības. Vienādojums, kas atbilst šim modelim tiek aprakstīts sekojoši:

$$\theta_i = \frac{(K_i c_i) n_i}{\sum (K_i c_i) n_i} \cdot \frac{[\sum (K_i c_i) n_i] p}{1 + [\sum (K_i c_i) n_i] p} \quad \{5\}$$

kur  $n_i$  – rādītājs, kas raksturo atsevišķus metālu jonus vai katjonus,

$p$  – vērtība, kas raksturo pārējos jonus.

## 1.7. Metālu saturs humusvielās

Metālu akumulācijas raksturs humusvielās ir relatīvi plaši pētīts (Zaccone et al., 2009; Davies et al., 1997; Fengler et al., 1994; Riise and Salbu, 1989) ģeogrāfiski un no piesārņojuma slodzes intensitātes atšķirīgos reģionos, kā arī novērtējot atšķirīga rakstura emisijas (piesārņojuma) avotus (skat. 1.4. tab.).

Pētījumos Šveices teritorijā par metālu sadalījumu kūdrā un tajā ietilpstošajās humusvielās tika secināts, ka galvenais faktors, kas nosaka metālu akumulāciju, ir humusvielas, kaut gan, arsēna saturs ar humusvielu saturu kūdrā korelē visai vāji, kas jāņem vērā, analizējot nemetālisko elementu sadalījumu kūdras griezumā (Zaccone et al., 2008).

Ir novērotas vairākas kopsakarības saistībā ar ķīmisko elementu koncentrāciju sadalījumu purvu profilā. Ir metāli, kuru paaugstinātas koncentrācijas atrodas kūdras virsējos slāņos un strauji samazina vērtības 10–15 cm dziļumā (piemēram, K, Na). Elementi, kuru

Ķīmisko elementu koncentrācijas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) humusvielu paraugos

Valsts/ reģions	Elementi, $\mu\text{g g}^{-1}$									
	Fe	Pb	As	Cu	Ca	Mn	Cr	Ni	Zn	Ti
Šveice <sup>1</sup>	57,6	1,2	9,1	13,9	76,9	2,6	1,6	6,1	17,5	16,8
Ziemeļjūras reģions <sup>2</sup>	–	–	–	447,2	–	157,6	482,2	–	435,7	1030,0
ASV <sup>3</sup>	0,5	–	–	–	–	–	11,7	–	2,9	–
Čehija <sup>4</sup>	1073,0	8,6	1,0	42,2	211,0	–	11,8	13,1	3,9	–
Polija <sup>5</sup>	79,3	11,0	–	10,2	206,0	1,5	3,11	–	5,1	1,5
Jūras līcis (Spānija) <sup>6</sup>	–	41,4	11,6	3715,0	–	7,7	33,0	28,4	195,0	–
Vācija <sup>7</sup>	5,3	–	–	0,9	0,3	–	–	0,7	–	–

<sup>1</sup> – (Zaccone et al., 2007a, 2008); <sup>2</sup> – (Fengler et al., 1994); <sup>3</sup> – (Riise and Salbu, 1989); <sup>4</sup> – (Kurková et al., 2004); <sup>5</sup> – (Kyziol et al., 2006); <sup>6</sup> – (De la Rosa et al., 2011); <sup>7</sup> – (Davies et al., 1997)

paaugstināts saturs kūdrā konstatēts 35 cm dziļumā un pazeminās, pieaugot dziļumam, ir Mg, Si, Ca, P, Mn. Virsējos kūdras slāņos (līdz 35 cm dziļumam) sastopami 10% no kopējā fosfora un kalcija daudzuma, savukārt, Mn pat 60% no kopējā daudzuma. Vēl viena kopsakarība, kas izriet no elementu koncentrāciju izplatības iezīmēm purvu profilos – pastāv ķīmiskie elementi, kuru paaugstināts saturs novērots kūdras apakšējos slāņos (Weiss et al., 2002; Damman, 1978).

Tika novērtēta antropogēno faktoru ietekme attiecībā uz humusvielu struktūru, salīdzinot humīnskābes, kas izdalītas no kūdras, nepiesārņotās teritorijās un attālākos reģionos, kuros piesārņojums netika novērots. Jonu apmaiņas līdzsvara starp HS un metālu joniem, analizē tika noskaidrots, ka piesārņojošo metālu joni, kā svins, dzelzs, varš, ir sastopami augstās koncentrācijās pilsētu un rūpniecisko reģionu tuvumā, pretēji kalcija, nātrija un magnija koncentrācijām, kas samazinās rūpniecisko reģionu tuvumā. Tas liecina, ka piesārņojums kūdrā ar smagajiem un pārejas metāliem izpaužas kā vieglo metālu pārvietošanās jonu apmaiņas procesā, kā arī nokrišņu un metālu migrācijas veidā (Gao et al., 1999).

Citā pētījumā Čehijā tika noteikts 12 ķīmisko elementu saturs humīnskābēs, kas tika izdalītas no bitumenoglēm, lignīta un oksihumulīta. Noteiktais elementu saturs humīnskābēs krietni atšķīrās, pateicoties dažādam HS funkcionālo grupu daudzumam un atšķirīgajam elementsastāvam HS molekulā, kā arī mainīgiem HS veidošanās apstākļiem, kur daži HS paraugi tika pakļauti intensīvai izskalošanās darbībai ogļu dēdēšanas procesā vai arī pazemes ūdeņu ietekmē (Kurková et al., 2004).

Veiktajā pētījumā Ziemeļjūras reģionā par mikroelementu izkliedi humīnskābēs tika noteikts salīdzinoši augsts metālu saturs, kur jūras sāls aerosolu saturoši nokrišņi nosaka paaugstinātas attiecīgu elementu koncentrācijas (Fengler et al., 1994). Samērā atšķirīgi elementu vidējo vērtību rādītāji ir ar norvēģu pētnieku grupas noteiktajām vērtībām (Riise and Salbu, 1989), kur tika analizēti references humusvielu paraugi, kas iegūti no Suvani upes (ASV). Purvu HS un Suvani upes HS elementu vidējo vērtību atšķirības

ietekmē būtisks faktors, kā elementu akumulācijas procesi, kas pamatojas uz fizikāli ķīmisku iedarbību starp ķīmisko elementu joniem vai to savienojumiem, kuru formā tie atrodas, un noteiktām funkcionālajām grupām vai struktūrām, kas ir HS molekulas sastāvā. Tā kā humīnskābju sastāvs, kas izdalīts no upju sedimentiem atšķiras no HS, kas izdalīts no purviem, tad elementu akumulācijas raksturs un koncentrācijas būtiski izmainās (Averett et al., 1994).

Krietni augstākas metālu vidējās vērtības tika novērotas *Waskish* (IHSS references paraugs, izdalīts no Pine Island purva, ASV) un *Pahokee* (IHSS references paraugs, izdalīts no Pahokī purva, ASV), kas ir ar augstāku karboksilgrupu koncentrāciju un zemāku alifātisko struktūru daudzumu HS molekulā. Atšķirības starp metālu koncentrācijām humusvielās ietekmē arī atšķirīgā metodes izvēle elementu noteikšanai.

## 1.8. Humusvielu – metālu jonu mijiedarbības izpētes metodes

Humusvielu – metālu jonu mijiedarbība ir pētīta, izmantojot vairākas metodes, kā potenciometriskā titrēšana (Christensen and Christensen, 2000; Markich et al., 1996), spektrofotometrija (Yoon et al., 1993), kā arī pielietojot modelēšanas metodes (Corinne et al., 2000; Markich et al., 1996).

**Modelēšanas metodes HV-Me mijiedarbības izpētē.** Termodinamiskie modeļi lielākoties apraksta mijiedarbības raksturu, ietverot neorganiskos savienojumus vai neorganiskos un sintētiskos organiskos savienojumus. Pastāv uzskats, ka zemu organisko vielu koncentrāciju un augstu metālu koncentrāciju gadījumā, helātu veidošanās process ir nenozīmīgs. Praktiski pielietojot termodinamiskos modeļus noskaidrots, ka humusvielu molekulas ķīmiski ir ļoti komplicētas un nav pietiekami izpētītas (Tipping, 2002) un līdz ar to atbilstība teorētiskajam sorbcijas modelim nav ideāla. Pielietojot virsmas kompleksveidošanās modeli mijiedarbības modelēšanā starp HV un elementiem, kā Ni, Ca, Al, tika novēroti divu saišu veidi starp HV un funkcionālajām grupām (karboksilgrupām un fenolgrupām), pie zemām un augstām pH vērtībām. Potenciometriskā titrēšana tika pielietota, lai raksturotu saišu kopējā skābuma konstantes un to koncentrācijas. Tika noteikts, ka izkļaidēto slāņu modeli var pielietot eksperimentālo datu iegūšanā pie dažādiem apstākļiem. Modelēšanas rezultāti parāda, ka pie paaugstinātām kalcija koncentrācijām, būtiski tiek kavēta kompleksu veidošanās ar Ni joniem piesārņotos gruntsūdeņos, turpretī pH vērtības palielināšanās un humīnskābju koncentrācijas pieaugums varētu mazināt konkurētspējīgu mijiedarbību. Šajā pētījumā tika secināts, ka virsmas kompleksveidošanās modelis var būt noderīgs Me-HV mijiedarbības prognozēšanā (Zhou et al., 2005a).

**Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR) HV-Me mijiedarbības izpētē.** Tā ir viena no senāk izmantotajām spektrālajām analīzes metodēm HV-Me mijiedarbības izpētē, kas pamatojas uz nesapārotu elektronu rezonanses adsorbciju, kas atrodas mainīgā magnētiskā laukā. Šī metode uzrāda brīvo radikāļu koncentrācijas un saistības izmaiņas un paramagnētisko metālu jonu saistību noturīgos kompleksos, kā arī ļauj iegūt informāciju par molekulu struktūru. Elektronu paramagnētisko rezonansi var izmantot metāliem, kā Mn(II), V(IV), Cu(II), Fe(III). Humusvielu izpēte, izmantojot elektronu rezonansi, balstās uz salīdzinājumu ar labi izpētītiem ligandiem. Metodes rezultāti lielākoties uzrāda

metālu saistīšanos ar skābekļa atomiem, dažos gadījumos ar slāpekli, ja tiek izmantots Cu(II) (Senesi, 1990).

**Jonselektīvie elektrodi HV-Me mijiedarbības izpētē.** Brīvo metālu aktivitātes mērīšanai tiek izmantoti jonselektīvie elektrodi. Šī metode tiek pielietota samērā plaši HV-Me mijiedarbības izpētē, kurā tiek izmantoti elektrodi, kas ir selektīvi pret  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , kā arī  $Cu^{2+}$ . Būtiskākais elements šajā metodē ir membrāna, kas nodrošina jonu apmaiņu ar ārējo šķīdumu, piemēram,  $Cu^{2+}$  var noteikt izmantojot membrānu, kas satur CuS, savukārt,  $Ca^{2+}$  var noteikt, izmantojot porainu fosfororganisko polimēru membrānu. Jonu apmaiņu rada elektriskais lādiņš un no tā izrietošā potenciālu starpība, kas tiek nomērīta. Izmantojot reakcijas apstākļus, kurus noteicis elektroda ražotājs, brīvo metālu aktivitāti var noteikt jau pie zemām to koncentrācijām. Metodē ir vairāki traucējoši faktori, kā metālu noteikšanas robeža, kas izteikti samazinās pie augstām HV koncentrācijām, neļaujot izmantot reakcijas apstākļus, kādi ir sastopami dabas vidē (Tipping, 2002).

**Membrāntehnoloģiju metodes HV-Me mijiedarbības izpētē.** Šī ir standartmetode ūdeņu suspendēto materiālu analizē, kas var tikt pielietota arī HV-Me mijiedarbības izpētē, izmantojot augstas metālu koncentrācijas un zemas pH vērtības. Humusvielu un neorganisko vielu – metālu kompleksu membrānfiltrācija tiek veikta samērā ilgā laika posmā, kamēr tiek sasniegts reakcijas līdzsvars. Šķīdumā, no kura izdalītas humīnskābes, tiek analizēts brīvā formā esošo metālu saturs. Nesaistītos – brīvos metālu jonus var atdalīt no šķīduma ar dialīzes un membrānu palīdzību, kurām ir noteikts poru izmērs. Metodei piemīt trūkumi, jo mazākās humīnskābju frakcijas spēj izkļūt caur membrānas porām, kā arī nesaistītie metālu joni var adsorbēties uz membrānas virsmas. Brīvu metālu jonu plūsmu var traucēt humīnskābju veidotais lādiņš, kas notur metālu jonus (Donana efekts), un lai notiktu metālu jonu migrēšana, ir jāpanāk elektroneitralitāte, ko var panākt, palielinot jonu spēku vai arī samazinot humīnskābju koncentrāciju (Tipping, 2002). Ultrafiltrāciju, kas ir precīzāka par dialīzi, var veikt caur membrānām, pielietojot ārēju spiedienu vai arī ar atsūkšanu. Tiek izmantotas dažāda izmēra un materiāla membrānas. Caur membrānām spēj izkļūt arī mazāku izmēru frakciju humīnskābes, kas ir ierobežojošs faktors šajā metodē, tāpēc filtrēšana jāveic isākā laikā un pašplūsmā, bez spiediena vai filtrēšanas palīdzības (Nordén et al., 1993).

**Hromatogrāfija HV-Me mijiedarbības izpētē.** Šķīduma hromatogrāfijas izmantošana ļauj atdalīt humīnskābes no to kompleksiem ar metālu joniem un brīviem metālu joniem, kā arī sadalīt humīnskābes un to metālu kompleksus atkarībā no molekulu un to agregātu molmasas. Humīnskābju un metālu kompleksi migrē ātrāk cauri izmantotajai kolonnai, kamēr brīvie metālu joni migrē lēnāk (Driscoll, 1984). Katjonu apmaiņas kolonnas izmantošanā īsā laika posmā no šķīduma tiek atdalīti metālu joni, neietekmējot kompleksus. Plūsmai, kas iet caur kolonnu, jābūt salīdzinoši ātrai, lai nedisociētu HS-Me kompleksi un pietiekami lēnai, lai atbrīvotos no nesaistītajiem metāliem, jo ir nepieciešami precīzi analizēšanas apstākļi (Tipping, 2002).

**Potenciometriskā titrēšana HV-Me mijiedarbības izpētē.** Titrēšanas metode ļauj noteikt metālu jonu koncentrāciju un brīvo protonu aktivitāti. Titrēšanā nosaka šķīdumu pH, pievienojot konkrētus daudzumus stipras skābes vai bāzes. Vairumā gadījumu humusvielu vai to suspensijas šķīdumiem, kuriem ir noteiktas koncentrācijas un jonu spēks, tiek pievienoti sārmu šķīdumi, kā NaOH vai KOH (Bates, 1973). Izmantojot augstas humīnskābju koncentrācijas ( $<1 \text{ g L}^{-1}$ ), var panākt lielāku mērījumu pareizību. Parasti tiek

izmantots titrēšanas intervāls pH reģionā no 3 līdz 11, jo var būt līdzīgs šķīdumu apjoms nosakāmajiem parametriem zemu un augstu pH gadījumā, kas var kļūt par ievērojamu kļūdas avotu. Humīnskābju heterogēnā uzbūve apgrūtina precīzu mērījumu rezultātu iegūšanu (Stevenson, 1976).

**Adsorbcijas metode**, kas ir pretēja metode skābju – bāzu titrēšanai, balstās uz kobalta heksaamīna jona ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ) koncentrācijas noteikšanu HV klātbūtnē. Pieņemot, ka HV ir negatīvs lādiņš un kobalta heksaamīna jons ir ļoti stabils un neveido HV-Me saites ar HV ligandiem, to saistīšanās notiek tikai spēcīgas elektrostātiskās pievilkšanās rezultātā. Kompleksi neveidojas protonu apmaiņas ceļā, tāpēc nav iespējama potenciometriskā titrēšana. Kobalta heksaamīna jona un HV veidotie kompleksi ir nešķīstoši, tāpēc tos ir iespējams atdalīt no šķīduma ar centrifugēšanu, ļaujot noteikt nesaistīto vielas daudzumu (Maes et al., 1992).

**Polarogrāfija HV-Me mijiedarbības izpētē.** Šajā metodē pielieto reducējamu metālu elektroķīmiski labilās formas to koncentrāciju noteikšanā. Metālu daudzums tiek noteikts, mērot potenciāla izmaiņas starp elektrodiem, no kuriem viens ir dzīvsudraba piliens. Noteiktajam potenciālam pārsniedzot esošo, mainās arī sākotnējais šķīduma potenciāls, kas ļauj noteikt iesaistīto metālu daudzumu ar izteikti augstu jutību līdz pat  $10^{-12}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Polarogrāfijas un potenciometrijas metodēs iegūto rezultātu salīdzinājums kadmija un humusvielu mijiedarbības rakstura izpētei uzrāda ievērojamas atšķirības augstu pH vērtību reģionā. Rezultātu līdzība ir tikai pH reģionā mazāk par 5, savukārt, pieaugot pH vērtībām, mainās HS agregēšanās, ietekmējot polarogrāfijas rezultātus (Pinheiro et al., 1996a).

**Konkurentās kompleksveidošanās izpētes metodes HV-Me mijiedarbības izpētē.** Metodē kompleksu veidošanās balstās uz atšķirīgām metālu vai ligandu īpašībām un kā viena no šādām metodēm ir Šūberta metode (Schubert, 1948), kurā katjonapmaiņas sveķi tiek izmantoti kā kompleksveidotāji. Tas ļoti labi ļauj noteikt izreaģējušo molu skaitu uz cietās masas vienību, taču šī metode visbiežāk tiek pielietota, lai noteiktu kompleksveidošanos ar HV, ja tiek pētītas reakcijas ar augstām metālu koncentrācijām vai radioaktīviem izotopiem.

**Fluorescences spektrometrija HV-Me mijiedarbības izpētē.** Fluorescences metodē tiek izmantoti vairāka veida spektri, no kuriem plašāk pielietotie ir sinhronās skenēšanas spektri. Šajā metodē var tikt izmantotas atšķirīgas pH vērtības, kā piemērs ir Mn(II), Co, Cu, Pb, kuri saistās ar HV samērā līdzīgi un pH intervālā no 5,0 un 7,5 netiek novērotas izteiktas atšķirības. Šīs metodes iegūtie rezultāti lielākoties uzrāda kompleksu veidošanu ar vairākiem ligandiem (Cabaniss, 1992).

**Rentgenanalīze HV-Me mijiedarbības izpētē.** Rentgenstruktūranalīzes (EXAFS) spektroskopijas pamatā ir iekšējo orbitāļu elektronu ierosināšana metālu atomos, izmantojot rentgenstarus. Šīs metodes iegūtie rezultāti uzrāda metālu jonu mijiedarbību ar HV, kur būtiska nozīme ir O saturošām funkcionālajām grupām, veidojot C-O-Me saites, kas atbilst iekšējo kompleksu veidošanās raksturam. Saistīšanos nodrošina O saturoši ligandi, taču pie zemām  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrācijām ievērojamu daļu no saistīšanās veido N saturoši ligandi, bet pie augstām koncentrācijām pārsvaru gūst karboksilgrupas (Frenkel et al., 2000).

**Infrasarkanā spektroskopija** ļauj novērtēt saišu izmaiņas pēc HV-Me mijiedarbības. Metāli lielākoties saistās ar HV molekulas sastāvā esošajām karboksilgrupām, kas spektroskopiski tiek novērots, kā spektra piķa pazušana pie viļņu garuma, kas atbilst Me-OOC saitēm. Metālu kompleksos ar fulvoskābēm dominē O saturošie ligandi, savukārt,

N saturošie ligandi ir mazākumā, bet humīnskābēs dominē O un N saturošie ligandi. Ir pierādīts, ka HV un vara jonu kompleksu saistīšanās notiek ar O saturošajiem ligandiem. Infrasarkanās spektroskopijas metodē metāli, kā Ca, Mn(II), Fe(III), Mg, Al, Ag(I), Hg(II) ar humīnskābēm saistās samērā līdzīgi, lielākoties saistoties ar karboksilgrupām (Alberts et al., 1998).

**Kodolmagnētiskās rezonanses** rezultāti HV-Me mijiedarbības izpētē uzrāda, ka  $\text{Fe}^{3+}$  un  $\text{Cu}^{2+}$  veido iekšējās sfēras kompleksus, savukārt,  $\text{Mn}^{2+}$  veido ārējās sfēras kompleksus. Pētījumos ar  $\text{Cd}^{2+}$  tika iegūts, ka kompleksveidošanās reakcijā tiek iesaistīti vairāki ligandi, piemēram, O saturoši (karboksilgrupas), N saturoši ligandi pie augstām pH vērtībām, bet ar S saturošiem ligandiem mijiedarbība netika novērota (Tipping, 2002).

## 1.9. Humusvielu izcelsmes ietekme uz mijiedarbību ar metālu joniem

Vairāki pētījumi ir veikti par humusvielu izcelsmes ietekmi uz mijiedarbību ar metālu joniem. Plaši metālu jonu adsorbcijas pētījumi ir veikti uz no brūnoglēm izdalītām HV (Murakami et al., 1997; Eligwe and Okolue, 1994; Lafferty and Hobdey, 1990), daži uz purvu kūdras un kūdras HS (Орлов и др., 1995; Benedetti et al., 1995), kā arī uz humīnskābēm, kas izdalītas no augsnes (Ладонин и Марголина, 1997; Jin et al., 1996; Kerndorff and Schnitzer, 1980). Humīnskābju un organisko vielu fizikālķīmiskās īpašības ietekmē gan to izcelsme (piemēram, purvu, ūdeņu, augsnes HS), gan ģeogrāfiskais novietojums, vide, no kuras tās izdalītas, ieskaitot klimata zonas.

Itāļu zinātnieku pētījumā tika salīdzinātas dažādas izcelsmes humīnskābes un to kompleksveidošanās spējas ar kadmiju, pielietojot fluorescences spektroskopiju (Grassi and Rosa, 2010). Šajā pētījumā humīnskābes, kas izdalītas no komposta un notekūdeņu dūņām, uzrādīja zemākas kompleksveidošanās spējas ar kadmiju, kas izskaidrojams ar augstāku slāpekļa saturu HS molekulā, mazāku molekulas izmēru un zemāku aromātiskumu, salīdzinot ar references HS. Notekūdeņu HS sastāvā tika konstatēti vairāki mikrobioloģiskas izcelsmes piemaisījumi, kas būtiski samazina kompleksveidošanās efektivitāti, atšķirībā no augsnes HS, kuru fizikāli – ķīmiskās īpašības ietekmē humifikācijas process augsnē.

Cits pētījums tika veikts Spānijā, kur humīnskābes tika izdalītas no upes sedimentiem (De la Rosa et al., 2011). Pētījumā tika noteikta kompleksveidošanās kapacitāte starp sedimentu humīnskābēm un vairākiem metāliem, kur metālu saistīšanās spēks bija sekojošs:  $\text{Cu} \gg \text{Zn} \gg \text{Cr} \geq \text{Ni} \geq \text{Pb} > \text{Co}$ . Pētījuma rezultāti parādīja, ka humīnskābēm, kas izdalītas no nogulumiem, piemīt spēja “koncentrēt” vara un cinka jonus no vides vairāk nekā 30 reizes, salīdzinot ar nogulumu pamatmasu, kas norāda uz humīnskābju nozīmi attiecībā uz šo mikroelementu transportu un saistīšanu jūras sedimentos.

Citā pētījumā tika apskatīta mijiedarbība starp cinku, niķeli un humīnskābēm, kas izdalītas no Silēzijas reģiona (Polija) augsnēm, purvu kūdras un komposta, pielietojot fluorescences spektroskopiju (Provenzano et al., 2004). Augsnes humīnskābes uzrādīja augstāku ūdeņraža saturu, salīdzinot ar kūdras un komposta HS, turpretī augstāks oglekļa un slāpekļa saturs, un zemāks skābekļa daudzums tika noteikts komposta humīnskābēm. Kopējais skābums, karboksilgrupu un fenolgrupu saturs kūdras HS ir ievērojami augstāks, salīdzinot ar pārējām HS. Šajā pētījumā tika iegūtas dažādu metālu jonu atšķirīgas kompleksveidošanās kapacitātes, kur visciešāk metālu jonus saistīja augsnes HS.



Ķīnā tika veikts plašs pētījums, izdalot humīnskābes no vairāku ezeru, upju un rezervuāru sedimentiem (Mengchang et al., 2008). Pētījumā tika noteiktas vairākas kopīgas fizikālķīmiskās īpašības pētāmajām HS, bet atšķirības tika novērotas oglekļa saturošo funkcionālo grupu saturā. Pētāmajās HS izteiktas atšķirības tika novērotas elementsastāva attiecībās, ko izskaidro dažādie vides apstākļi humīnskābju veidošanās procesā, norādot uz pētāmo HS atšķirīgo bioģeokīmisko izcelsmi. Pētāmajām HS tika noteikti samērā līdzīgi absorbcijas spektri, kas varētu liecināt par humīnskābju struktūras un funkcionālo grupu līdzīgām iezīmēm. Tā kā humīnskābju sastāvs, kas izdalītas no upju sedimentiem ir atšķirīgs no HS, kas izdalītas, piemēram, no purviem, tad metālu jonu kompleksveidošanās raksturs un intensitāte būtiski izmainās. Iegūtie pētījuma rezultāti par sešām dažādās izcelsmes humīnskābēm un to atšķirīgajām īpašībām var tikt pielietoti metālu sorbcijas un metālu izplatības apkārtējā vidē raksturošanai.

Cits pētījums veikts Polijā, kur tika noteikta jonu apmaiņas kapacitāte starp atšķirīgām brūnoglū humīnskābēm un 17 metālu joniem (Martyniuk and Wieckowska, 2003). Pētāmās humīnskābes tika izdalītas no dažādiem brūnoglū veidiem ar atšķirīgu pelnainību. Izteiktāka saistīšanās ar HS aktīvajiem centriem tika novērota tādiem elementiem, kā Pb, Ag, Hg, Cu, Ba un Cd. Pētījumā atšķirīgās brūnoglū humīnskābes selektīvi adsorbēja svina jonus, turpretī humīnskābju železas formas darbojās kā hroma(III) un alumīnija(III) selektīvi adsorbētāji. Uzņemtie infrasarkanie spektri uzrādīja pH un karboksilgrupu ietekmi attiecībā uz metālu jonu saistīšanu, proti, jo augstākas pH vērtības tika iestādītas šķīdumiem, jo aktīvāk karboksilgrupas tika iesaistītas kompleksveidošanās procesā ar metālu joniem. Kompleksveidošanās ar elementu joniem, kā Pb, Ag, Hg un Cu, tika konstatēta pat pie zemām pH vērtībām šķīdumā (>5), metālu joniem saistoties ar fenolu hidroksilgrupām. Tikai iepriekš minētie metālu joni ir spējīgi veidot kompleksus savienojumus ar humīnskābju karboksilgrupām, kā arī fenolu hidroksilgrupām.

Masačūsetsā, ASV, tika veikts pētījums par pārmērīgu svina arsenāta pesticīdu izmantošanu ābeļdārzos 1900. gadā, kā rezultātā ievērojami svina un arsēna daudzumi uzkrājušies šajās augsnēs (Newton et al., 2006). Svina un arsēna saistīšanās tika apskatīta ar humīnskābēm, kas izdalītas no piesārņotajām augsnēm. Metālu – humātu saistīšanās profili ar svinu un arsēnu tika analizēti, pielietojot gēlfiltrācijas hromatogrāfijas – induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju. Pēc augsnes HS detalizēta spektroskopiskā raksturojuma, tika noteikts, ka abu elementu cieša saistīšanās notiek ar atšķirīgām HS molmasas frakcijām. Augsnes humīnskābes tika salīdzinātas ar kontroli, kur paaugstinātas svina un arsēna koncentrācijas tika novērotas tieši augsnes HS, norādot uz HS spēju veidot kompleksus ar šiem elementiem.

Pētnieku grupa no Spānijas un Francijas ir veikusi kompleksu pētījumu par mijiedarbību starp dzelzi(III) un varu(II) un dažādas izcelsmes humusvielām, tās modificējot, izmantojot oksidatīvo polimerizāciju (Fuentes et al., 2013). Pētījumā tika izmantotas purvu kūdras HV un humusvielas, kas izdalītas no leonardīta, kā arī dabiskais tanīns, kas iegūts no kvebraho koka (*Schinopsis sp.*) mizas. HV-Me mijiedarbības izpētē tika izmantota fluorescences dzēšanas metode. Tika iegūta atziņa, ka Fe(III) saistīšanās procesā ar HV, būtiska nozīme ir struktūru specifiskai kārtībai, ieskaitot karboksilgrupu izplatību alifātiskajās struktūrās. Atšķirības metālu saistīšanā starp pētāmajām HV tika izskaidrotas ar funkcionālo grupu, kā karboksilgrupu, fenolgrupu un O-alkilgrupu satura atšķirībām un neviendabīgo HV molekulas alifātisko/aromātisko raksturu. Tika noteikts, ka vara



saistīšanā būtiska nozīme ir fenoliem un O-alkilgrupām, kas atrodas aromātisko struktūru sānu ķēdēs. Iegūtie rezultāti norādīja uz HV struktūras modificēšanas nozīmi attiecībā uz kompleksveidošanos ar metāliem, kā arī iespējamu humusvielu efektīvu izmantošanu kā mēslojumu.

Čehijā ir veikts pētījums, kurā tika apskatīta smago metālu jonu, kā  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  un  $Cd^{2+}$ , sorbcija uz lignīta un humusvielām, proti, humīna un humīnskābēm, kas tika izdalītas no lignīta (Havelcova et al., 2009). Sorbentu efektivitātes novērtēšanā tika ņemti vērā vairāki faktori, kā reakcijas laiks, šķīduma pH, metālu koncentrācijas. Sorbentu – humīna un HS – izdalīšanā būtiski atšķīrās izmantotā sārna koncentrācija, ietekmējot ekstrahēto vielu sastāva un sorbcijas īpašības. Augstāka sorbcijas efektivitāte tika novērota ar humīnu, savukārt, zemāka ar humīnskābju paraugiem, salīdzinot ar izejas lignītu. Visaugstākās sorbcijas kapacitātes tika iegūtas ar svina un kadmija joniem.

## 1.10. Humusvielu izmantošana piesārņotu teritoriju rekultivācijā

Augsne patstāvīgi mijiedarbojas ar apkārtējo vidi, kā ūdeni un gaisu, tādējādi, piesārņojums, kas nonāk augsnēs, var tieši izplatīties uz augsnes virsmu un nokļūt gruntsūdeņos, kā arī var izplatīties gaisā (Fent, 2003). Piesārņojums augsnēs var rasties nelaimes gadījumu rezultātā rūpnieciskajās teritorijās, piemēram, no noplūdēm no pazemes uzglabāšanas tvertnēm (Kiem et al., 2003), cilvēka darbības rezultātā, kā mežu ugunsgrēki, fosilā kurināmā dedzināšanas (Venkataraman et al., 2002), kas ir ilgtermiņa vides piesārņojuma sekas. Jaunas metodes piesārņotu teritoriju rekultivācijā ietver piesārņojošo vielu pārveidošanu un detoksifikāciju. Piemēram, augsnes rekultivācija sekmē ilgstoša piesārņojuma samazināšanu *in situ* apstākļos pie zemām izmaksām. Piesārņotu teritoriju sanācību ierobežo vairāki faktori, kā pareiza aktīvo mikrobu izvēle, atbilstoši augsnes apstākļi mikrobu aktivitātei, jāņem vērā arī piesārņojošo vielu nepatstāvīgā daba attiecībā uz biodegradāciju un metabolītu veidošanās, kas var būt toksiskāki par izejas piesārņotājiem (Boopathy, 2000). Salīdzinot ar citām metodēm, kā fitorekultivācija (Evangelou et al., 2004), elektrokinētika (Zhou et al., 2005b), augsnes skalošanai ir relatīvi zemas izmaksas, kas ir laba alternatīva augsnes rekultivācijā (Kuhlman and Greenfield, 1999). Šī metode ir balstīta uz piesārņojošo vielu sorbciju no piesārņotām augsnēm, izmantojot ūdeni (Griffiths, 1995) vai organiskās virsmaktīvās vielas (Chu and Chan, 2003), kas savukārt, var būt nejonogēnas (Garon et al., 2002) vai anjonaktīvās vielas (Chun et al., 2002). Šķīdās fāzes, kas ietver sorbētos piesārņotājus, tiek pakļautas turpmākai (bio)ķīmiskai apstrādei līdz pilnīgam detoksifikācijas procesam (Mann, 1999).

Atkarībā no piesārņojošo vielu rakstura, augsnes skalošanai var tikt izmantotas dažādas virsmaktīvās vielas, no kurām, humusvielas tiek atzītas kā efektīvs līdzeklis augšņu biorekultivācijā. Pētījumā par polihlorētajiem bifeniliem un policikliskajiem aromātiskajiem ogleņūdeņražiem (PAH) tika secināts, ka to biopieejamība palielinās piesārņotajām augsnēm pievienojot eksogēnas izcelsmes humusvielas. Turklāt, HV virsmaktīvo vielu klātbūtnē samazinās organisko piesārņotāju sorbcija, veicinot PAH, dioksīnu un smago metālu desorbciju (Halim et al., 2003; Holman et al., 2002; Kim and Lee, 2002). Mijiedarbības rezultātā starp humusvielām un smagajiem metāliem, tiek izmainīta metālu šķīdība. Tādējādi, šķīstošās humusvielas veido HV-Me kompleksus, kas ir šķīstoši,

tupretī, cietās fāzes humusvielām, kā humīnskābēm, piemīt spēja samazināt smago metālu šķīdību (Bianchi et al., 2008). Šķīstošām HV piemīt ievērojama spēja saistīt smagos metālus augsnēs, tāpēc humusvielas tiek plaši izmantotas kā skalojamais reaģents piesārņotās augsnēs ar smagajiem metāliem (Borggaard et al., 2009; Steponkaite et al., 2008).

Ir veikts pētījums Itālijā, kurā tika salīdzināta efektivitāte attiecībā uz piesārņojuma samazināšanu augsnēs starp dabiskajām (humīnskābēm) un sintētiskajām virsmaktīvajām vielām. Analizētās augsnes atšķirās pēc tekstūras un piesārņojošo vielu satura, kur viena no augsnēm bija piesārņota ar policikliskajiem aromātiskajiem ogļūdeņražiem, bet otra ar tiofēniem. Tika secināts, ka humīnskābju šķīdumu izmantošana augsnes skalošanā ir efektīvāks veids attiecībā uz stipri piesārņotu augšņu rekultivāciju, pateicoties to spējai veicināt mikrobu aktivitāti, salīdzinot ar sintētiskajām virsmaktīvajām vielām, kuras augšņu skalošanas procesā var kļūt toksiskas. Turklāt, humusvielām piemīt spēja uzlabot biomasas aktivitāti skalotās augsnēs, kur HV frakcijām, kas palikušas augsnēs, ir nozīmīga loma attiecībā uz augu augšanas procesu (Conte et al., 2005).

Citā pētījumā Grieķijā savstarpēji tika salīdzinātas dabiskās (humīnskābes) un sintētiskās virsmaktīvās vielas attiecībā uz elektrokinētisko kadmija sorbciju no piesārņotām augsnēm, kur izmantojot nātrija dodecilsulfātu (SDS) kā skalojamo šķīdumu, kadmijs tika desorbēts vairāk nekā 90%. Dažādas humīnskābju koncentrācijas tika izmantotas piesārņoto augšņu rekultivācijā, izmantojot 1 M etiķskābi kā skalošanas šķīdumu. Tika novērota saistīšanās starp humīnskābēm un kadmiju, veidojot salīdzinoši vājas saites skābā vidē, kur HS koncentrācijas palielināšana būtiski neietekmē kadmija sorbcijas efektivitāti (Giannis et al., 2007).

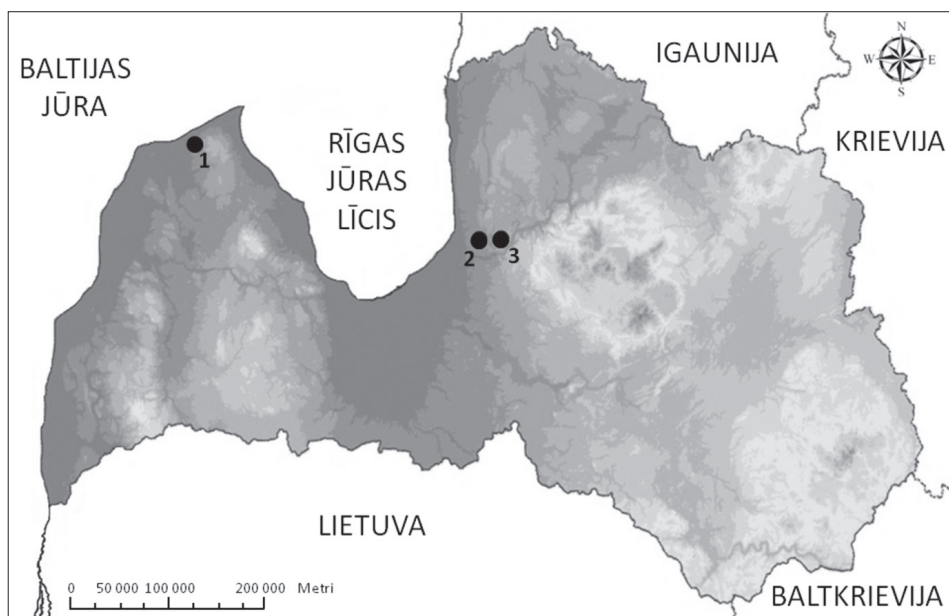
Pētījumā, kurā tika salīdzināta sintētisko un dabisko skalojamo reaģentu efektivitāte attiecībā uz kadmija (Cd), vara (Cu) un svina (Pb) saistīšanu stipri piesārņotās kaļķainās augsnēs, tika savstarpēji salīdzināta etilēndiamintetraetiķskābe (EDTA), nitrilotrietiķskābe (NTA) un humusvielas. Tika secināts, ka smago metālu ekstrakcijas efektivitāte no piesārņotajām augsnēm, atkarīga no izmantoto reaģentu un metālu raksturlielumiem un koncentrācijas, kā arī no šķīduma/augsnes attiecības. Paaugstināta reaģenta koncentrācija un šķīduma/augsnes attiecība pastiprina metālu ekstrakciju, kur 86% Cd, 77% Cu un 30% Pb tika ekstrahēti, izmantojot EDTA un NTA, attiecīgi, HV – ekstrahēto metālu procentuālās vērtības noteiktas kā 44% Cd, 53% Cu un 4% Pb. Visvājāk saistītais varš tika desorbēts vislabāk, turpretī, ievērojamus kadmija un svina daudzumus neizdevās ekstrahēt pilnībā, īpaši pēc HV ekstrakcijas. Pētījuma rezultāti parāda, ka šķīstošās HV spēj aizstāt sintētiskās skābes, izmantojot HV kā skalojamos reaģentus ar varu un kadmiju piesārņotās augsnēs, taču, ar svinu stipri piesārņotās kaļķainās augsnēs, humusvielas nav ieteicama alternatīva EDTA un NTA (Soleimani et al., 2010).

Citā pētījumā ar svinu piesārņotā dārza augsnes rekultivācijā tika izmantots eksogēnas izcelsmes dabisks ceolīts un humīnskābes, salīdzinot ar ceolīta rekultivāciju, ņemot vērā, svina frakciju ekstrakciju augsnē un svina izplatību dažādās rapša daļās. Mākslīgi piesārņotās dārza augsnes tika apstrādātas ar ceolīta un HS maisījumu, kā arī izmantojot tīru ceolītu, ar mērķi pārbaudīt rekultivācijas ietekmes atšķirības veiktajos eksperimentos. Rezultāti parādīja, ka apvienotā rekultivācijas metode ievērojami samazina svina koncentrācijas augos vairāk nekā augsnei pievienojot tīru ceolītu (Shi et al., 2009).

## 2. MATERIĀLI UN METODES

### 2.1. Paraugu ievākšanas vietu raksturojums

Humusvielu struktūras un īpašību pētījumi tika veikti 3 augstā tipa purvos, kas izvietoti samērā līdzīgos reljefa un ģeobotāniskajos apstākļos. Par izpētes objektiem izvēlēti Dzelves purvs, kas atrodas Ropažu līdzenumā Ziemeļvidzemes ģeobotāniskajā rajonā, Eipura purvs, kas atrodas Viduslatvijas zemienē, Metsopoles līdzenumā un Dižpurvs, kas ģeogrāfiski atrodas Kursas zemienē (skat. 2.1. att.). Purvu apsekojumi un kūdras paraugu ievākšana veikta laika posmā no 2007.–2009. gadam (Silamiķe, 2010).



2.1. attēls. Pētīto purvu izvietojums: 1 – Dižpurvs, 2 – Dzelves purvs, 3 – Eipura purvs

Atšķirīgie veidošanās un attīstības apstākļi noteica šo izpētes teritoriju izvēli, kā arī pētītie purvi atrodas reģionā, kuru tieši neietekmē pārrobežu piesārņojuma izkliede, kas ļauj domāt, ka piesārņojošo vielu izkliedi humusvielās ietekmē Latvijā esošie piesārņojuma avoti.

Pētītie Eipura un Dzelves purvi atrodas ieplakā, Viduslatvijas zemienē, Latvijas centrālajā daļā. Purvu atrašanās vieta un hipsometrija ir relatīvi tuvu ( $57^{\circ}14'53''\text{N}$ ,  $24^{\circ}37'00''\text{E}$ , 40 m v.j.l. un  $57^{\circ}13'58''\text{N}$ ,  $24^{\circ}30'12''\text{E}$ , 20 m v.j.l.).

Eipura purva kopplatība ir 179 ha, kur augstā tipa purvs aizņem 102 ha lielu platību, kuru gredzenveidā ieskauj pārejas un zemā tipa purvi 77 ha platībā.

Lielākā daļa Eipura purva ieskauj pēdējā Lielā ledus laikmeta glaciģenās izcelsmes nogulumi, tomēr ir atrodamas arī seno kāpu paliekas, kas atrodas uz rietumiem no purva. Subkvartārās virsmas vidējais dziļums Eipura purvā sasniedz 40 m (Misāns et al., 2001).

Mūsdienās Dzelves purvs veido vienotu purvu masīvu ar Kroņa purvu, kur kopējā platība sastāda 1315 ha. Purvos sastopama liela bioloģiskā daudzveidība, tāpēc 1999. gadā 1150 ha lielā platībā tika nodibināts dabas liegums "Dzelves–Kroņa purvs", kas iekļauts *Natura 2000* teritoriju tīklā un putniem nozīmīgu vietu sarakstā "Ādaži" (Silamiķele, 2010). Mūsdienās Dzelves purvu ieskauj *glaciolimmiskie* nogulumi, kur subkvartārās virsmas vidējais dziļums ir 30 m (Misāns et al., 2001).

Dižpurva ģeogrāfiskais izvietojums ir Piejūras zemienes kāpu – vīgu kompleksā ( $57^{\circ}34'51,1655''$ ,  $022^{\circ}07'00,1193''$ ), purva platība sastāda 131 ha. Purva lielāko daļu aizņem augstā tipa purvs (121 ha), kur kūdras slāņa vidējais biežums sastāda 1,8 m, turpretī kūdras slāņa maksimālais biežums vietām sasniedz līdz pat 5 m (Silamiķele, 2010).

Eipura un Dzelves purvi ir veidojušies dažādos laikos un apstākļos. Eipura purvs sāka veidoties kā zemais zaļu purvs ļoti seklā baseinā, pamazām veidojoties par augstā tipa purvu. Savukārt, Dzelves purvs kā augstais purvs ir veidojies zemes pārpurvošanās rezultātā. Atšķirīgie purvu veidošanās laiki un vecums, kā arī dažādie vides apstākļi to veidošanās laikā veicināja daudzveidīgas veģetācijas attīstību, tāpēc kūdras botāniskais sastāvs izpētes teritorijās ir tik dažāds.

## 2.2. Izmantotie materiāli

Darba izstrādē tika pētītas no Eipura, Dzelves un Dižpurva purvu kūdras, saskaņā ar standartizētām metodēm (Tan, 2005), izdalītas humīnskābes, kā arī Starptautiskās humusvielu pētnieku savienības (IHSS) piedāvātie references humīnskābju paraugi – *Waskish* un *Pahokey* kūdras humīnskābes. Lai izdalītu humusvielas no Eipura un Dzelves purva kūdras, kūdras profili tika sadalīti 10 cm slāņos, Dižpurva kūdras profils – 20 cm slāņos, bet Gāgu purva kūdras profils – 20 cm slāņos un humusvielas tika ekstrahētas, izmantojot IHSS rekomendētās metodes (MacCarthy, 1976). Humusvielu izdalīšana no Daugavas ūdens veikta pēc Turmana un Malkoma metožu apraksta (Thurman un Malcolm, 1981). Humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības izpētē tika salīdzinātas dažādas izcelsmes HS – ūdeņu, kūdras, rūpnieciskās, sintētiskās – jo metālu saistīšanas efektivitāte atkarīga no HS izcelsmes. Darba izstrādē tika izmantotas rūpnieciski ražotas TEHUM humusvielas (Čehija), savukārt, HV atvasinājumu sintēzē tika izmantotas Dzelves purva HS un rūpnieciski ražotas HS.

Eipura, Dižpurva un Dzelves kūdras humīnskābju izdalīšanu veica O. Purmalis (Purmalis and Klavins, 2009). Humusvielas tika izdalītas no kūdras ekstrahējot ar 0,1 M NaOH šķīdumu 24 stundas. Ekstraktu, kurā bija izšķīdušas HV, dekantēja un ar koncentrētu sālsskābi paskābināja līdz pH 2, lai izgulsnētu humīnskābes. Paskābināto šķīdumu filtrēja, un uz papīra filtra esošās humīnskābes tika skalotas ar demineralizētu ūdeni līdz pH 7. Pēc tam tās tika izžāvētas.

### 2.3. Elementsastāva analīze

Humusvielu elementsastāva analīzei tika izmantots elementu analizators *Carlo Erba Elemental Analyser EA-1108*. Iegūtais elementu sastāvs tika izmantots, lai aprēķinātu elementu attiecības H/C, kas ļauj raksturot alifātiskās struktūras humusvielas, un O/C, kas ļauj raksturot skābekli saturošas struktūras.

Elementu attiecības tika aprēķinātas pēc vienādojumiem:

$$O/C = \frac{(Mc \cdot O \%)}{(Mo \cdot C \%)} \quad \{6\}, \quad H/C = \frac{(Mc \cdot H \%)}{(Mh \cdot C \%)} \quad \{7\}$$

kur  $M_x$  – elementa molmasa,

$X, \%$  – elementa saturs paraugā procentos.

### 2.4. Potenciometrijas izmantošana humīnskābju – metālu kompleksveidošanās izpētei

HS-Me kompleksveidošanās izpētei tika izmantota potenciometrijas metode – jonoselektīvie elektrodi. Promocijas darba ietvaros tika izmantoti *Consort*  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  un  $\text{Ca}^{2+}$  jonoselektīvie elektrodi (pHoenix Electrode Co.). Elektrodi tika pievienoti *Hanna pH 213* mikroprocesoram. Paraugi tika mērīti tos maisot ar *Biosan Magnetic stirrer MSH 300* plītiņu – maisītāju. Metodē galvenais elements ir elektroda membrāna, kas nodrošina jonu apmaiņu ar ārējo šķīdumu. Jonu apmaiņu rada elektriskais lādiņš un no tā izrietošā potenciālu starpība, kas tiek izmērīta.

Lai veiktu brīvo metālu jonu noteikšanu šķīdumā, elektrods tika sagatavots darbam. Elektrods tika uzpildīts ar 10%  $\text{KNO}_3$  šķīdumu. Lai pārlicinātos par elektroda funkcionēšanas spējām, elektrods ir jākondicionē – 100 mL demineralizētam ūdenim pievienojot 2 mL sāļu šķīduma (5 M  $\text{NaNO}_3$ ) un 1 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ar  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrāciju 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  un jānosaka potenciāla izmaiņas. Pēc tam šķīdumam pievieno vēl 10 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ar  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrāciju 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  un nosaka potenciāla izmaiņas. Elektroda ražotājs precīzai elektroda funkcionēšanai paredz šo divu mērījumu starpību  $27 \pm 2$  mV. Promocijas darba ietvaros veiktās kondicionēšanas rezultāts bija 28,3 mV, kas liecināja, ka elektrods ir gatavs lietošanai.

Elektrods tika nokalibrēts. Tika pagatavoti dažādu koncentrāciju  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  šķīdumi ar  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrāciju 1000; 100; 10; 1; 0,1 mg  $\text{L}^{-1}$  un katram tika pievienoti 2 mL sāļu šķīduma (5 M  $\text{NaNO}_3$ ) uz 100 mL šķīduma. Kalibrēšanas rezultāti liecināja par elektroda piemērotību  $\text{Cu}^{2+}$  noteikšanai šķīdumā.

Darba gaitā tika pagatavoti humīnskābju šķīdumi 0,1 M NaOH (10 mg  $\text{L}^{-1}$ ). 10 mL no katra šķīduma tika sajaukti ar 40 mL vara nitrāta šķīdumu ar  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrāciju 100 mg  $\text{L}^{-1}$  un izturēti 24 stundas. Pēc tam šķīdumi tika filtrēti caur papīra filtru, lai no šķīduma atbrīvotu nešķīstošās daļas, kas varētu traucēt metāla jonu migrācijai caur elektroda membrānu. Katram paraugam tika veikti trīs atkārtoti mērījumi.

Iegūtie potenciāla izmaiņu mērījumi, izmantojot kalibrēšanas datus, tika pārrēķināti uz metāla jonu koncentrāciju šķīdumā, kā arī metālu spēju saistīties ar HS (g Me  $\text{g}^{-1}$  HS).

Izmantojot potenciometrijas datus tika aprēķinātas kompleksveidošanās stabilitātes konstantes pēc sekojoša vienādojuma:



kur  $Cu$  –  $Cu^{2+}$  molu daudzums šķīdumā,  
 $HS$  – humīnskābju molu daudzums šķīdumā.

$$K = \frac{CuHS}{[Cu] \cdot (HS - CuHS)} \quad \{9\}$$

kur  $[Cu]$  – hidratēto  $Cu^{2+}$  koncentrācija šķīdumā,  
 $K$  – kompleksveidošanās stabilitātes konstante,  
 $CuHS$  – molu skaits, kas ir saistīts kompleksos (Bresnahan et al., 1978).

Kompleksveidošanās reakciju var aprakstīt ar vienādojumu:



kur  $Me$  – kompleksveidotājs (parasti metāla jons);  
 $L$  – ligands, piemēram, humusvielu molekula.

Reakcijas līdzsvaru starp metālu joniem un vienu vai vairākiem ligandiem var aprakstīt izmantojot kompleksā savienojuma veidošanās vai stabilitātes konstanti ( $K$ ).

$$K = \frac{[Me_m L_n]}{[Me]^m [L]^n} \quad \{11\}$$

## 2.5. Humīnskābju sastāvā ietilpstošo mikroelementu analīze

Humīnskābju sastāvā ietilpstošo mikroelementu analīze tika veikta, izmantojot pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometru – *Röntec PicoTAX*, bet spektru apstrāde tika veikta ar programmu *PICOFOX 5.1.7.1*.

Humīnskābju paraugi tika pagatavoti: 25 mg HS aplēja ar 1 mL koncentrētu  $HNO_3$  un uzkaršēja paraugu līdz pagatavotais šķīdums pilnībā iztvaikoja. Šķīdumiem iztvaikojot, 10 ml mēģenēs, izmantojot 1 mL bīretes, iepilināja 1 mL 50%  $HNO_3$ . Paraugi tika atdzesēti. Paraugi tika analizēti ar pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometru, tam vispirms pievienojot iekšējo standartu 10 mg  $L^{-1}$  Ga (Sigma-Aldrich Co.). Paraugi tika sagatavoti 1,5 mL mēģenēs (Eppendorf), sajaucot 10  $\mu$ L iegūtā atdzesētā šķīduma, izmantojot vibromaisītāju *Labasco VF2*. Elementu analīzei tika izmantoti kvarca stikliņi, uz kuriem, izmantojot 10  $\mu$ L mikropipeti, tika uzpilināts silikona šķīdums, nodrošinot analizējamā parauga neizplūšanu pa stikliņa virsmu. Uz katra kvarca stikliņa, izmantojot 10  $\mu$ L mikropipeti ar attiecīgu uzgali, tika uzpilināts viens paraugs, katru paraugu uznesot uz stikla paraugu turētāja (30 mm). Lai iegūtu rentgenfluorescences analīzes rezultātus, uz katra kvarca stikliņa analizējamais paraugs tika uzpilināts trīs reizes; izmantojot liofilizatoru *Labconco* paraugs tika izžāvēts. Iegūtie analizējamie paraugi tika ievietoti pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrā ar viena mērījuma ilgumu 1000 sekundēs. Kvarca stikliņi tika notīrīti, izmantojot ražotāja paredzēto metodi.

Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrijas mērījumu pareizības pārbaudei tika veikta parauga analīze ar zināmām mikroelementu koncentrācijām. Tika

salīdzināts Nacionālā standartu un tehnoloģiju institūta standarta references materiāls NIST 1640, kas paredzēts piesārņotiem ūdeņiem.

## 2.6. Infrasarkanā spektru uzņemšana un analīze

Infrasarkanie spektri tika uzņemti ar infrasarkanā starojuma spektrofotometru *PerkinElmer FT-IR System Spectrum BX*, bet spektru apstrāde veikta ar programmu – *Spectrum v 5.3.1*.

Lai pētītu humīnskābju sastāvā esošo saišu mainību, veidojot kompleksus ar metālu joniem, humīnskābju paraugiem tika pievienots  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Lachema) šķīdums  $1 \text{ g L}^{-1}$ , kā arī sevišķi tīrs hroma šķīdums. Humīnskābju un metālu jonu veidotie kompleksi tika filtrēti. Uz filtrpapīra esošie humīnskābju un metālu jonu veidotie kompleksi tika skaloti ar demineralizētu ūdeni un izžāvēti. Infrasarkanie spektri tika uzņemti ar infrasarkanā starojuma spektrofotometru *PerkinElmer FT-IR System Spectrum BX*. Humīnskābju paraugi (5 mg) tika smalki saberzti ahāta pietā, tiem klāt pievienojot analītiski tīru kālija bromīdu (200 mg). Paraugš tika ievietots paraugu turētājā un ar rokas presi saspīests, veidojot caurspīdīgu slānīti. Saspīestais paraugs ar parauga turētāju tika ievietots infrasarkanā starojuma spektrofotometrā un tika uzņemts spektrs. Infrasarkanie spektri tika ierakstīti viļņu garuma intervālā no  $3950$  līdz  $450 \text{ cm}^{-1}$  ar izšķirtspēju  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.7. Kopējā skābuma noteikšana

Humīnskābju kopējais skābums tika noteikts, pielietojot titrēšanas metodi, izmantojot manuālo titrēšanas ierīci *TitroLine easy* (Schott-Geräte GmbH).

Metodes apraksts:  $10 \text{ ml}$  mēģenēs iesver  $20 \text{ mg}$  humīnskābju. Sagatavo ( $0,1 \text{ M}$ )  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  šķīdumu – demineralizētā ūdenī, no kura atsūknēta ogļskābā gāze, izšķīdina oktahidrātu, kuru aplej ar demineralizētu ūdeni. Sasvērtos humīnskābju paraugus aplej ar  $10 \text{ mL}$  ( $0,1 \text{ M}$ )  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  šķīdumu un ieliek kratītājā uz  $24 \text{ h}$ . Bez humīnskābju paraugiem, tika sagatavoti blankie šķīdumi, lai aprēķinātu kopējo skābumu. Pēc noteiktā laika tiek noņemti sakratītie šķīdumi, kurus iepilda  $100 \text{ mL}$  Erlenmeijera kolbās, katram šķīdumam pievienojot vienu pilienu fenolftaleīna, šķīdums iegūst purpurvioleto krāsu. Katru šķīdumu titrē ar standartizētu ( $0,1 \text{ M}$ )  $\text{HCl}$  līdz  $8,4 \text{ pH}$  (šķīdums paliek bezkrāsains), katram paraugam veicot divus atkārtojumus.

Kopējais skābums ( $KS$ ) tika aprēķināts pēc sekojošas formulas:

$$KS = (B - T) \cdot N \cdot \frac{1000}{m_{HS}}, \quad \{12\}$$

kur  $B$  –  $0,1 \text{ M}$   $\text{HCl}$  daudzums ( $\text{ml}$ ), kas tika pievienots blanka šķīdumam līdz tā pilnīgai attitrēšanai,

$T$  –  $1 \text{ M}$   $\text{HCl}$  daudzums ( $\text{ml}$ ), kas tika pievienots  $\text{HS}$  šķīdumam līdz tā pilnīgai attitrēšanai,

$N$  – tilpums, kurā tika izšķīdināts  $0,1 \text{ M}$   $\text{Ba}(\text{OH})_2$  šķīdums (Schnitzer, 1982; Tan, 1982).



## 2.8. Karsēšanas zudumu noteikšana

Vispirms uz analītiskajiem svāriem (Kern, ALJ 220) nosver porcelāna tīģeli, kuru vēlāk liek karsēties žāvēšanas krāsnī (Labasco Plus II Oven) 105 °C temperatūrā uz vienu diennakti. Izkarsēto porcelāna tīģeli atdzesē un tajā iesver aptuveni vienu gramu humusvielu parauga, kuru liek karsēties mufelkrāsnī (Omron E5CK, T max=1000 °C) pie 550 °C 4 stundas, vēlāk tīģeli atdzesē un nosver.

Organiskās vielas procentuālo attiecību pret kopējo parauga masas daļu % ( $LOI_{550}$ ) pēc sadedzināšanas pie 550 °C aprēķina pēc sekojošas formulas:

$$LOI_{550} = \frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} \cdot 100, \quad \{13\}$$

kur  $DW_{105}$  – parauga sausais svārs pirms sadedzināšanas, g,

$DW_{550}$  – parauga sausais svārs pēc sadedzināšanas pie 550 °C, g.

## 2.9. Humīnskābju modificēšana

*Humīnskābju modificēšana ar tiolgrupām(III).* 10 g HS izšķīdina 100 mL 5% NaOH, pievienojot 9,3 g (0,1 mol) 2,3-epoksi-1-hloropropāna un šķīdumu maisa uz Biosan Magnetic stirrer MSH 300 plītiņas (maisītāja) 20 °C temperatūrā sešas stundas. Šķīdumam pievieno 4,8 g (0,02 mol)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  un papildus maisa vēl 60 °C temperatūrā astoņas stundas. Šķīdumu paskābina ar 6 M HCl līdz pH 1. Humīnskābju izgulsnētos tiolatvasinājumus nofiltrē, nogulsnes no jauna izšķīdinot ar 0,1 M HCl un, atkārtoti izgulsnējot ar 6 M HCl. Iegūtās nogulsnes tiek skalotas ar demineralizētu ūdeni, acetonu un vēlāk tiek izžāvētas žāvēšanas krāsnī (Labasco Plus II Oven). Iegūst 10,53 g humīnskābes, kas modificētas ar tiolgrupām. Elementu sastāvs: C 40,87%, H 4,08%, N 0,34%, S 4,1%.

*Humīnskābju modificēšana ar sulfoalkilgrupām.* Humīnskābes ar iesvaru 10 g aplej ar 50 mL formalīna šķīdumu, kuram pievieno 10,41 g (0,1 mol)  $NaHSO_3$  un 10% NaOH, līdz pH vērtība sasniedz 10–12. Šķīdumu maisa 80 °C temperatūrā sešas stundas, pēc tam paskābinot ar 6 M HCl līdz pH 1. Izgulsnētos humīnskābju sulfoalkilatvasinājumus nofiltrē, skalo ar demineralizētu ūdeni, acetonu un žāvē. Iegūst 8,6 g humīnskābes, kas modificētas ar sulfoalkilgrupām. Elementu sastāvs: C 42,91%, H 5,21%, N 0,26%, S 4,76%.

*Humīnskābju modificēšana ar sulfopropilgrupām(III).* Humīnskābes ar iesvaru 10 g aplej ar 100 mL dimetilformamīda, 1,3-propānsultāna šķīdumu un liek maisīties uz plītiņas – maisītāja 70 °C temperatūrā uz astoņām stundām. Reakcijas gala produktu aplej ar vienu litru acetona šķīdumu. Izgulsnētos humīnskābju atvasinājumus nofiltrē, skalo ar demineralizētu ūdeni, acetonu un izžāvē. Iegūst 9,1 g humīnskābes, kas modificētas ar sulfopropilgrupām. Elementu sastāvs: C 41,09%, H 4,32%, N 0,27%, S 3,98 %.

*Humīnskābju modificēšana ar silīlatvasinājumiem.* Humīnskābes ar iesvaru 20 g suspendē 50 mL toluola, maisa uz magnētiskā maisītāja (Biosan Magnetic stirrer MSH 300) dažas minūtes istabas temperatūrā un šķīdumam pievieno silānu noteiktos daudzumos:

- 3(–aminopropil–)trimetoksilānu – 18 g (0,1 mol). Iegūst 16,2 g HS. Elementsastāvs: C 36,31%, H 3,31%, N 0,95%.



- 3(-merkaptopropil-)trimetoksisilānu – 19,7 g (0,1 mol). Iegūst 16,72 g HS. Elementsastāvs: C 36,88%, H 3,15%, N 0,86%.
- 3(-glicidilpropil-)trimetoksisilānu – 24,1 g (0,1 mol). Iegūst 18,58 g HS. Elementsastāvs: C 37,18%, H 3,22%, N 0,86%.
- 3(2-aminoetilamīn)propil-trimetoksisilānu – 19,9 g (0,1 mol). Iegūst 16,81 g HS. Elementsastāvs: C 37,6%, H 3,74%, N 2,48%.

Pēc silāna pievienošanas šķīdumu maisa istabas temperatūrā vienu stundu, vēlāk maisa piecas stundas 100 °C temperatūrā. Izgulsnētos humīnskābju atvasinājumus filtrē, skalo ar toluolu, dihlormetānu, etanolu, demineralizētu ūdeni. Iegūtos HS atvasinājumus žāvē istabas temperatūrā (Etienne and Walcarius, 2003).

*Dzelzs(III) humātu sintēze.* Dzelzs humātus iespējams sintezēt, humīnskābes apstrādājot ar dzelzs savienojumiem. Ir vairākas sintezēšanas iespējas, piemēram, HS piesātināšana ar dzelzs sāļiem, arī dzelzs humātu izgulsnēšana. Mijiedarbība starp kūdras HS un metālu sāļiem notiek katjonu apmaiņas rezultātā, izveidojoties helātu kompleksiem. Darba izstrādē kūdras HS tika sintezētas, izmantojot dzelzs(III) hlorīdu. Iegūtajiem dzelzi saturošajiem HS paraugiem procentuālais dzelzs saturs tika noteikts, izmantojot karsēšanas zuduma metodi.

Humīnskābju atvasinājumu sintēzē tika izmantotas Dzelves purva HS (dziļums 150–200 cm) un rūpnieciski ražotās HS (Čehija).

## 2.10. Metālu un nanodaļiņu sorbcija uz humusvielām

*Fe(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) sorbcija uz humusvielām.* Sagatavo HV šķīdumus ar koncentrāciju 30, 20, 10, 5, 1, 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Aizskrūvējamās 100 mL stikla burciņās iesver 5,5 mg metāla sāli (NiCl<sub>2</sub>; Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; ZnSO<sub>4</sub>) un apļej ar 80 mL ar katru no sagatavotajiem HV šķīdumiem, iestādot jonu spēku, pievienojot šķīdumam 10 mL 0,02 M NaCl. Burciņas saskalina un liek kratīties istabas temperatūrā uz kratītāja (PSU – 20 Biosan) uz 24 h. Suspensiju nofiltrē, izmantojot dubulto papīra filtru. Metālu noteikšana veikta ar atomabsorbcijas spektrometru *PerkinElmer Instrument AAAnalyst 220* ar liesmas atomizāciju. Cu, Fe, Zn, Ni, Pb absorbcija tika mērīta acetilēnagaisa liesmā. Absorbcija tika mērīta ar fona korekciju. Sorbcijas pētījumos tika izmantotas Gāgu purva kūdras (slāņa dziļums 80–100 cm) un imobilizētas HV.

Sorbēto daudzumu aprēķina pēc sekojošas formulas:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V, \quad \{14\}$$

kur  $C_0$  – sākuma masas koncentrācija, mg L<sup>-1</sup>

$C_e$  – līdzsvara masas koncentrācija, mg L<sup>-1</sup>

$m$  – sorbenta masa, g

$V$  – šķīduma tilpums, L.

*Nanodaļiņu Zn(II), Fe(III) un Bi(III) sorbcija uz humusvielām.* Sorbcijas eksperimenti tika veikti, izmantojot trīs dažādas izcelsmes (kūdras, ūdeņu, rūpnieciskās) humusvielas. Trīs dažādas nanodaļiņas tika izmantotas: 40% ZnO (Sigma-Aldrich Co.) koloidālās

dispersijas veidā,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich Co.) pulvera veidā. Humusvielas, kas izdalītas no Gāgu purva kūdras, un rūpnieciski ražotās TEHUM HV tika izšķīdinātas 0,1 M NaOH šķīdumā, bet Daugavas HV tika izšķīdinātas 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sagatavojot HV šķīdumus ar koncentrāciju 30, 20, 10, 5, 1, 0,5 mg L<sup>-1</sup>. 100 mL aizskrūvējamās stikla burciņās tika iesvērti 5,5 mg metāla oksīda (5,5 mL ZnO no izejas šķīduma 10 g L<sup>-1</sup>), aplejot ar 90 mL sagatavotā HV šķīduma, iestādot jonu spēku, pievienojot 10 mL 0,02 M NaCl. Stikla burciņas saskalina un liek kratīties istabas temperatūrā uz kratītāja (PSU – 20 Biosan) 1 un 24 h. HV – nanodaļiņu šķīdumu filtrē caur dubulto papīra filtru, ielej 1 – cm plastmasas kivetē un izšķīdušo HV paraugu analīze tika veikta, izmantojot spektrometru (HACH Lange, DR 2800) pie viena viļņa garuma ( $\lambda$ ) 450 nm (nanometri). Tukšajam paraugam izmanto demineralizētu ūdeni. Šķīdumu pH mērījumi tika veikti pirms un pēc to kratīšanas.

## 2.11. Kopējā organiskā oglekļa noteikšana

Kopējā organiskā oglekļa (TOC) analīze tika veikta iegūto sorbcijas datu salīdzināšanai un verifikācijai. Kopējais organiskais ogleklis (mg L<sup>-1</sup>) HV un metālu jonu šķīdumā tika noteikts ar organiskā oglekļa analizatoru *Shimadzu TOC-Vcsn* (Shimadzu Scientific Instruments).

## 2.12. Datu statistiskā apstrāde

Pētījumos iegūto datu statistiskā un grafiskā pēcapstrāde tika veikta, izmantojot datorprogrammu *Microsoft Office Excel 2007* un SPSS Inc. statistikas programmu *SPSS 17.*, pēc kuras veikta korelācijas analīze starp nozīmīgāko (pēc izplatības) elementu un mikroelementu koncentrācijām kūdrā un humīnskābēs un izskaitļoti Pīrsona korelācijas koeficienti ķīmisko elementu pāru korelācijām.

Atomabsorbcijas spektrometrijas (AAS) analīžu rezultātos katram noteiktajam metālam tika noteikti metroloģiskie rādītāji, kā metodes noteikšanas limits (*MDL*) un kvantitatīvais limits jeb noteikšanas robežvērtība (*QL*). *MDL* tika aprēķināts pēc sekojoša vienādojuma:

$$MDL = (3 \cdot STDEV) \cdot \frac{V}{m} \quad \{15\}$$

kur *STDEV* – standartnovirze,

*V* – tilpums, līdz kādam tika atšķaidīti paraugi sagatavošanas laikā,

*m* – humusvielu iesvars uz katru sagatavoto paraugu.

Kvantitatīvais limits (*QL*) noteikts pēc vienādojuma:

$$QL = ((3 \cdot STDEV) \cdot \frac{V}{m}) \cdot 3,3 \quad \{16\}$$

## 3. REZULTĀTI UN TO APSPIEŠANA

### 3.1. Pētīto humīnskābju raksturojums

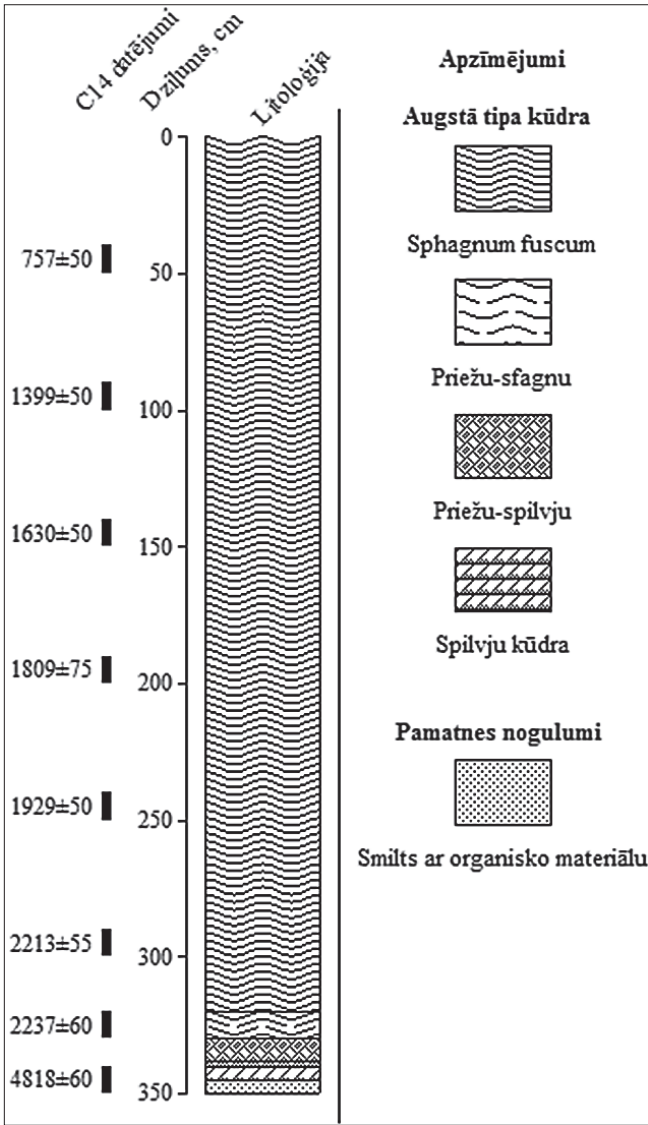
Darba izstrādē tika pētītas no Eipura, Dzelves un Dižpurva purvu kūdras, saskaņā ar standartizētām metodēm (Tan, 2005), izdalītas humīnskābes, kā arī Starptautiskās humusvielu pētnieku savienības (IHSS) piedāvātie references humīnskābju paraugi – *Waskish* un *Pahokee* kūdras humīnskābes. Humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības izpētē tika salīdzinātas dažādas izcelsmes humīnskābes (ūdeņu, kūdras, rūpnieciskās, sintētiskās).

#### 3.1.1. Pētāmo purvu kūdras īpašību raksturojums

Kūdras humīnskābes tika izdalītas no kūdras ekstrahējot ar 0,1 M NaOH šķīdumu 24 stundas. Ekstraktu, kurā bija izšķīdušas HV, dekantēja un ar koncentrētu sālskābi paskābināja līdz pH 2, lai izgulsnētu humīnskābes. Paskābināto šķīdumu filtrēja, un uz filtrpapīra esošās humīnskābes tika skalotas ar demineralizētu ūdeni līdz pH 7. Pēc tam tās tika izžāvētas.

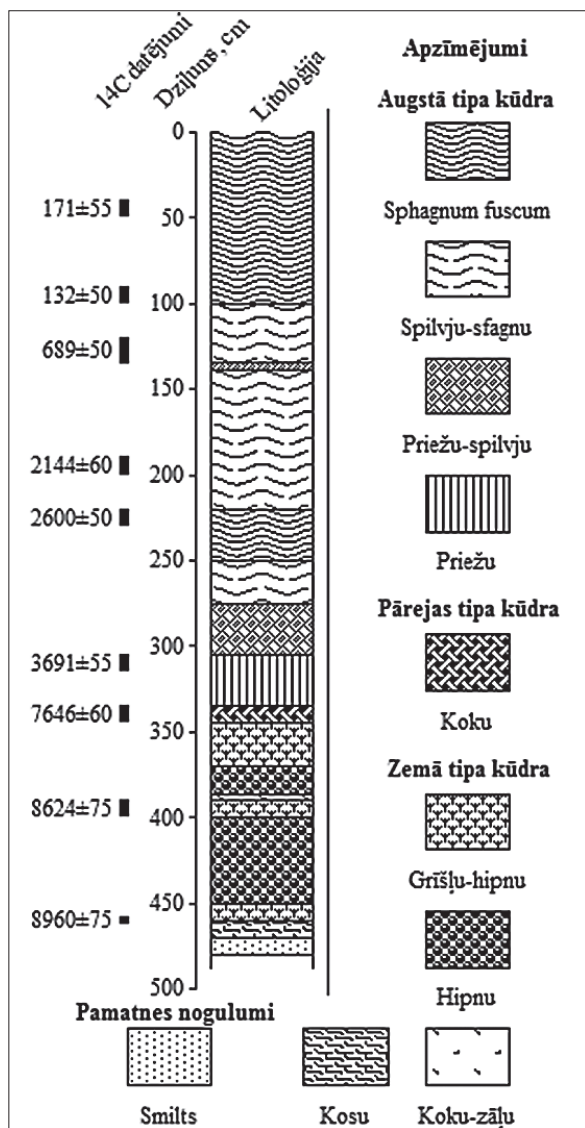
Dzelves purva kūdras iegulas raksturo kā mazašādu kūdru līdz 2 m dziļumam, dziļāk – kā vidēji un labi šādu kūdras, ar nogulumos noteikto pelnu saturu 1,4–4,1% augstā tipa kūdrā un 8,2% zemā tipa kūdrā. Ūdens piesātinājums kūdrā dažādos slāņos mainījies no 89,75% līdz 95,5%, kamēr purvs nav bijis susināts (P. Nomala vadītie Dzelves purva pētījumi) (Nomals, 1943). Darbā analizētajā Dzelves purva kūdras griezumā konstatēti četri augstā tipa kūdras veidi (skat. 3.1. att.), Eipura purvā (skat. 3.2. att.) un Dižpurvā (skat. 3.3. attēls) astoņi kūdras veidi.

Homogēna, gaiši brūna augstā tipa *Sphagnum fuscum* kūdra Dzelves purvā veido salīdzinoši viendabīgu, mazašādu kūdras slāni. Dziļāk tā uzguļ dažus centimetrus bieziem vidēji (25–30%) vai labi šādu kūdras (35–55%) priežu-sfagnu, priežu-spilvju un spilvju-sfagnu kūdras slāņiem. Augstāka šādu kūdras pakāpe 55–60% konstatēta priežu-spilvju kūdrā 340–350 cm dziļumā. Lielais sfagnu sūnu īpatsvars veido kūdras ar izteikti zemu minerālvielu daudzumu sausnē – 0,46–1,56% augstā tipa kūdrās. Dzelves purva kūdras relatīvais pelnu saturs (6,68%) 345–350 cm dziļos slāņos liecina par kopumā nelielu sūnu īpatsvaru augstā tipa spilvju kūdras veidojošajā veģetācijā. Dzelves purva kūdras nogulumu botānisko sastāvu raksturo *Sph. fuscum*, *Sph. magellanicum*, *Sph. rubellum*, *Pinus*, *Eriophorum vaginatum*, *Hypnum* un sikkrūmi (skat. 3.1. att.).



3.1. attēls. Dzelves purva litoloģiskā uzbūve  
(attēlu izstrādāja autore, izmantojot E. Kuškes datus)

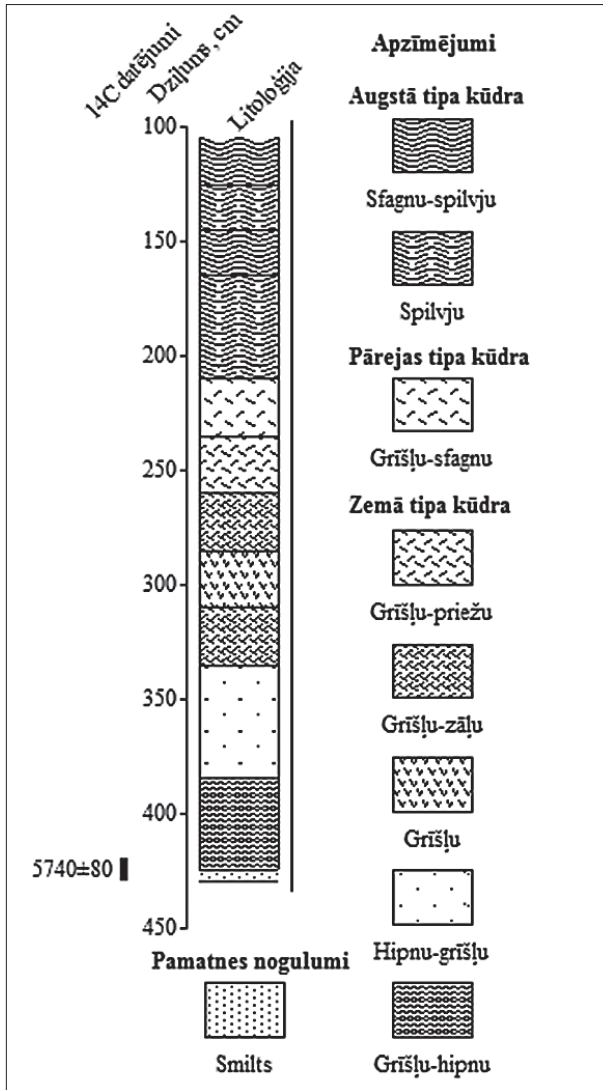
Eipura purva virsējo griezumā slāni līdz 330 cm dziļumam raksturo augstā tipa (*Sphagnum fuscum*, spilvju-sfagnu, priežu-pilvju, priežu) kūdras, pārejas (purva griezuma apakšējā daļā, 330 cm dziļumā) un zemā tipa (grīšļu-hipnu, hipnu, koku-zāļu, kosu) kūdras dziļuma amplitūdā no 350 līdz 450 cm, savukārt, purva griezuma apakšējo slāni (462 cm dziļumā) veido smilts (skat. 3.2. att.).



3.2. attēls. Eipura purva litoloģiskā uzbūve  
(attēlu izstrādāja autore, izmantojot E. Kuškes datus)

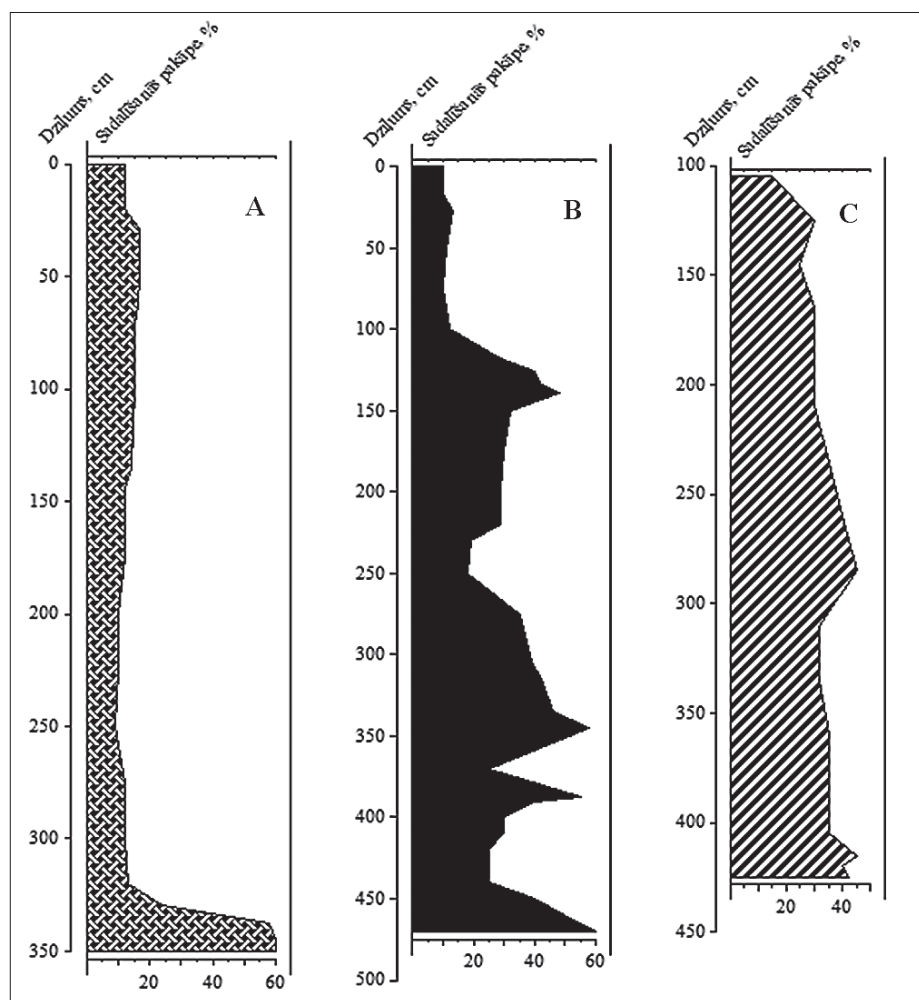
Eipura purva kūdras nogulumu botānisko sastāvu raksturo *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum*, *Pinus*, *Sph. magellanicum*, *Sph. rubellum*, *Sphagnum angustifolium*, *Carex lasiocarpa*, *Equisetum*, hipnu sūnas un sikkrūmi. Kūdras dziļākos slāņos noteiktā augu sastāva neatbilstība kūdras augšējiem slāņiem Dzelves un Eipura purvos var būt saistīta gan ar purvu autogēnās attīstības gaitu, gan konkrētā laika posma purva tipu, purviem

pakāpeniski attīstoties par augstā tipa purvu formācijām. Eipura purvā 130 cm dziļumā sadalīšanās pakāpe sasniedz 45% pārejas zonā starp augstā tipa spilvju-sfagnu kūdrū un augstā tipa spilvju kūdrū ar dominējošām augu sugām *Eriophorum vaginatum*, *Sph. magellanicum*. Augstāka sadalīšanās pakāpe 59% konstatēta 330 cm dziļumā pārejas joslā starp augstā tipa priežu un pārejas tipa koku kūdrū ar dominējošo *Pinus* sugu. Eipura purva griezuma dziļuma atzīmē 380 cm zemā tipa hipnu kūdras slānī sadalīšanās pakāpe sasniedz 58%, savukārt, visaugstākā sadalīšanās pakāpe 60% (skat. 3.4. att.) noteikta zemā tipa kosu kūdrū 460 cm dziļumā ar dominējošo *Equisetum* sugu.



3.3. attēls. Dižpurva kūdras litoloģiskā uzbūve (attēlu izstrādāja autore, izmantojot E. Kuškes datus)

Dižpurva virsējo griezuma slāni līdz 210 cm raksturo augstā tipa (priežu-sfagnu, priežu) kūdras, grīšļu-sfagnu pārejas kūdra (210–230 cm dziļumā), zemā tipa grīšļu-priežu, grīšļu-zāļu, grīšļu kūdra līdz 330 cm dziļumam, hipnu-grīšļu kūdra dziļuma amplitūdā 330 līdz 380 cm, grīšļu-hipnu kūdra (430 cm dziļumā), savukārt, purva griezuma pašu apakšējo slāni veido smilts (skat. 3.3. att.). Dižpurvā 280 cm dziļumā sadalīšanās pakāpe sasniedz 46% pārejas zonā starp grīšļu-zāļu kūdru un grīšļu kūdru. Sadalīšanās pakāpe 45% konstatēta 420 cm dziļumā grīšļu-hipnu kūdrai (skat. 3.4. att.) (Silamiķele, 2010).



3.4. attēls. Dzelve (A), Eipura (B) un Dižpurva (C) kūdras sadalīšanās pakāpe (attēlu izstrādāja autore, izmantojot Purmalis, 2015)

Promocijas darbā pētītie purvi – Dzelve, Eipurs, Dižpurvs – ir līdzīgi litoloģiskās uzbūves un ģeogrāfiskā izvietojuma ziņā, bet to kūdras sastāvs ievērojami atšķiras.

### 3.1.2. Kūdras humīnskābju elementsastāva analīze

Kūdras pamatmasa sastāv no dzīvo organisko vielu veidojošiem elementiem – C, H, N, O, kuru saturs padziļināti tika izpētīts Dzelves, Eipura un Dižpurva kūdras humīnskābēs. Humīnskābju elementsastāvs ir daudz pētīts, kas agrākos pētījumos bija viena no galvenajām analīzes metodēm to aprakstīšanā (Kononova, 1966; Орлов, 1990). Datus par HS elementsastāvu izmanto, lai raksturotu to struktūru un pamatelementu daudzumu, piemēram, elementu attiecība H/C ļauj raksturot alifātiskās struktūras, O/C – skābekli saturošas struktūras, N/O – ļauj noteikt slāpekli saturošo savienojumu daudzumu. Humīnskābes (HS) elementsastāvu par 98–100% veido: C, H, O, N, S un P, pelnu saturu neieskaitot. Parasti HS satur 50–60% oglekļa, 30–35% skābekļa, 4–6% ūdeņraža, 2–4% slāpekļa (Ziechmann, 1994).

Dzelves purva kūdras humīnskābju elementsastāvs mainās plašā vērtību amplitūdā: C – no 42,5 līdz 59,5%, H – 3,9–5,5% un N – 2,0–2,8%, O – 32,5–49,8% (skat. 3.5. att.). Kā redzams 3.5. attēlā, oglekļa saturs Dzelves purva augšējos slāņos (līdz dziļuma atzīmei – 1,3 m) ir relatīvi zems, kas būtu izskaidrojams ar to, ka humīnskābes ar zemāku sadalīšanās pakāpi raksturo zemāks oglekļa saturs to sastāvā, savukārt, pieaugot sadalīšanās pakāpes vērtībai un karboksilgrupu daudzumam, oglekļa saturs humīnskābēs pieaug. Augstas oglekļa koncentrācijas humīnskābēs konstatētas purva dziļuma atzīmēs 1,48 un 1,75 m, sasniedzot oglekļa saturu gandrīz 60%. Augstās oglekļa koncentrācijas būtu izskaidrojamas ar viendabīgās, mazsadalījušās (10–17%) augstā tipa *Sphagnum fuscum* kūdras botāniskā sastāva specifiku ar raksturīgajām sugām *Sph. fuscum*, *Sph. vaginatum* un sīkkrūmiem, bet, sākot no 1,5 m parādās *Sph. rubellum*, kas varētu būt ietekmējošs faktors oglekļa satura pieaugumam Dzelves purva vidējos slāņos (skat. 3.1. att.), tomēr par galveno faktoru, kas nosaka oglekļa saturu jāuzskata dzīvās organiskās vielas augstā sadalīšanās pakāpe. Augstākā oglekļa koncentrācija 59,49% noteikta 3,4 m dziļuma atzīmē. Šajā slānī konstatēta visaugstākā sadalīšanās pakāpe 55–60% priežu-spilvju kūdrai, bez iepriekš minētajām sugām *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum* un sīkkrūmiem, šeit parādās jaunas sugas, kā *Sph. magellanicum*, *Pinus*, *Hypnum*, ietekmējot kūdras sadalīšanās raksturu.

Slāpekļa koncentrācijas Dzelves purva humīnskābēs būtiski nemaina savas vērtības purva profila robežās (skat. 3.5. att.). Paaugstinātas slāpekļa koncentrācijas novērotas purva augšējā un apakšējā slānī, attiecīgi – 0,2 un 3,1 m. Ūdeņraža (skat. 3.5. att.) un skābekļa (3.5. att.) koncentrāciju mainība Dzelves purva kūdras profilā visai nosacīti saistāma ar kūdras botāniskā sastāva pārmaiņām, kas nosaka šo abu elementu koncentrāciju svārstības kūdras profila robežās.

Eipura purva HS elementsastāvs, salīdzinot ar Dzelves purva HS, ir diezgan atšķirīgs: C mainās no 48,32 līdz 55,98%, H – 4,24–5,39% un N – 1,59–2,53%, O – 35,71–44,04% (skat. 3.5. att.). Ja oglekļa saturs Dzelves purva HS palielinājās līdz ar purva dziļumu, tad Eipura purva HS oglekļa saturs (skat. 3.5. att.) samazinās. Zema sadalīšanās pakāpe 10,5% augstā tipa *Sph. fuscum* kūdrai noteikta Eipura purva virsējiem slāņiem līdz 0,8 m, kas izskaidro zemās C koncentrācijas purva augšdaļā. 2,5 m dziļumā oglekļa koncentrācijas samazinās, sasniedzot 51,44%. Šajā slānī sadalīšanās pakāpe sasniedz 35%, kas ir pārejas zona starp augstā tipa *Sph. fuscum* kūdras un augstā tipa spilvju sfagnu kūdras (skat. 3.2. att.), kas varētu izskaidrot zemās oglekļa koncentrācijas minētajā slānī.



Neraksturīgi zemas C koncentrācijas (48,32%) Eipura purva HS tika novērotas pašā apakšējā slānī 4,56 m pie sadalīšanās pakāpes 30%, kur dominējošās sugas zemā tipa grīšļu-hipnu kūdrā ir *Carex lasiocarpa* un hipnu sūnas. Augstāka C koncentrācija (54,36%) konstatēta 1,7 m dziļuma atzīmē pie sadalīšanās pakāpes 30% augstā tipa spilvju-sfagnu kūdrā ar dominējošo *Sph. fuscum* sugu. 2,3 m dziļumā C koncentrācija pieaug līdz 54,75%, kur novērota sadalīšanās pakāpe 15% *Sph. fuscum* kūdrai, kur raksturīgās sugas ir *Eriophorum vaginatum* un *Sph. magellanicum*. Augstākā oglekļa koncentrācija (55,98%) Eipura HS noteikta 3,62 m dziļuma atzīmē pie sadalīšanās pakāpes 25%, kas ir izteikta pārejas josla starp zemā tipa grīšļu-hipnu un zemā tipa hipnu kūdru.

Analizējot slāpekļa un ūdeņraža koncentrācijas Eipura purva HS, var novērot, ka to vērtību variabilitāte purva profila robežās nav izteikta (skat. 3.5. att.). Slāpekļa paaugstinātas koncentrācijas (2,5%) Eipura purva 50 cm un 360 cm dziļumā saistāmas ar priežu-spilvju, priežu augstā tipa un koku pārejas tipa kūdras sastāva specifiku, bet purva apakšējos slāņos ar koku-zāļu tipa kūdras klātbūtni, savukārt, H koncentrācijām var novērot saistību ar kūdras sadalīšanās pakāpi – H koncentrācija samazinās, palielinoties organisks vielas sadalīšanās pakāpei.

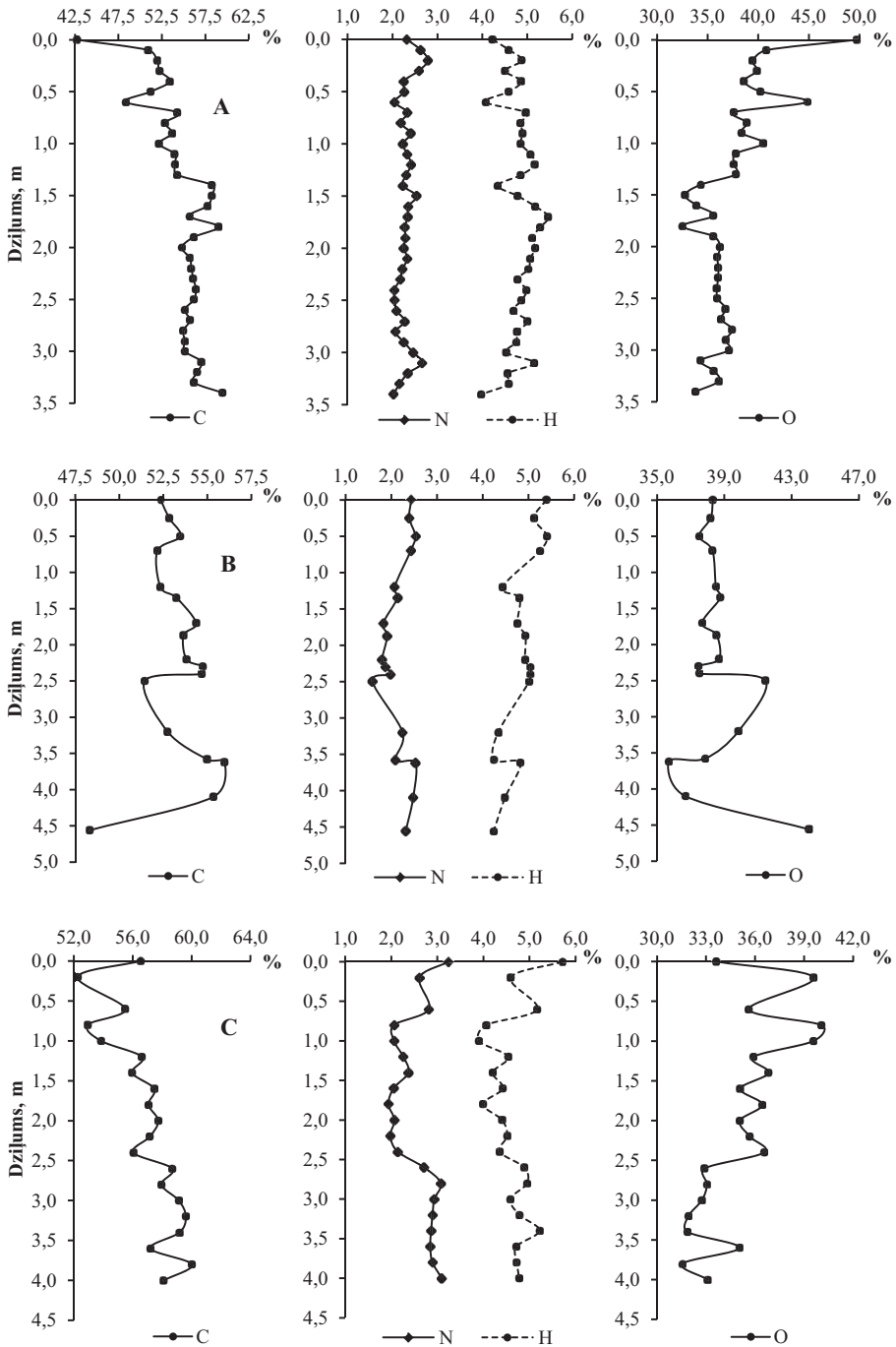
Skābekļa vērtības Eipura HS (skat. 3.5. att.) ir samērā konstantas, sākot no purva augšējiem slāņiem līdz vidusdaļai, savukārt, tā koncentrācija palielinās dziļuma atzīmē 2,5 m, sasniedzot 41,45%, tai krasi samazinoties līdz 35,71% (3,62 m). Skābekļa satura mainībai visai maz līdzības ar kūdras sadalīšanās pakāpes un to veidojošo augu botāniskā sastāva mainības raksturu Eipura purva HS. Iespējamais cēlonis skābekļa mainības ierobežotajai atkarībai no kūdras sastāva mainības ir tas, ka šis elements ietilpst daudzu strukturāli atšķirīgu savienojumu sastāvā.

Dižpurva kūdras humīnskābju elementsastāvs mainās šādā vērtību amplitūdā: C – no 52,2 līdz 60,2%, O – 31,9–40,2%, H – 3,8–5,7% un N – 1,9–3,3% (skat. 3.5. att.).

Galvenā kūdras masu veidojošā elementa – oglekļa – satura variabilitāte ir cieši saistīta ar kūdras sastāva un augu botāniskā sastāva mainības raksturu Dižpurva HS. Atšķirībā no pārējiem pētītajiem purviem, tieši Dižpurvs izceļas ar kūdras tipu dažādību, mainoties gandrīz ik pēc 25 cm atšķirīgam kūdras tipa slānim (skat. 3.3. att.): virsējo griezumslāni līdz 210 cm raksturo augstā tipa priežu-sfagnu, priežu kūdras, grīšļu-sfagnu pārejas kūdra 210–230 cm dziļumā, zemā tipa grīšļu-priežu, grīšļu-zāļu, grīšļu kūdra līdz 330 cm dziļumam, hipnu-grīšļu kūdra dziļuma amplitūdā 330 līdz 380 cm, grīšļu-hipnu kūdra 430 cm dziļumā.

Katram kūdras tipam ir savas raksturīgās augu sugas, kas nosaka oglekļa mainību Dižpurva HS. Kūdras veidošanās gaitā notiek vielu sastāva izmaiņas, kas saistītas ar organiskās vielas sadalīšanos un veidoto savienojumu ķīmiskā sastāva pārmaiņām, vispirms notiekot skābekļa satura samazināšanās un oglekļa satura relatīvā pieauguma procesam, sadaloties dzīvībai organiskajai vielai. Iepriekš minētie procesi ir izteikti Dižpurva HS oglekļa un skābekļa satura mainības raksturam – samazinoties skābekļa koncentrācijām, pieaug C saturs Dižpurva HS (skat. 3.5. att.).

Slāpekļa un ūdeņraža satura mainībai Dižpurva HS piemīt diezgan līdzīgs raksturs – koncentrācijas samazinās līdz ar purva dziļumu, tām palielinoties purva apakšējā slānī (skat. 3.5. att.). Paaugstināto N koncentrāciju avots Dižpurva apakšējos slāņos, var būt purva evolūcijas sākotnējā fāzē dominējošo augstāko augu paaugstinātais slāpekļa saturs, vai arī slāpekļa savienojumu ieskalosāšanās un sorbcija ar gruntsūdeņiem. Ūdeņraža satura



3.5. attēls. Oglekļa, skābekļa, slāpekļa un ūdeņraža koncentrācijas Dzelves (A), Eipura (B) un Dižpurva (C) humīnskābēs

mainībai Dižpurva HS visai maz līdzības ar kūdras sadalīšanās pakāpes un to veidojošo augu botāniskā sastāva mainības raksturu.

Pētīto HV elementsastāva salīdzinājums ar citu valstu pētījumos iegūtajiem rezultātiem sniegts 3.1. tabulā. Galvenās atšķirības starp darbā pētīto kūdras humusvielu C, H, N, O, S koncentrācijām ar citos reģionos iegūtajām vērtībām izskaidro atšķirīga kūdras sadalīšanās pakāpe un kūdras tips, kā arī atšķirīgi kūdras veidošanās apstākļi.

3.1. tabula

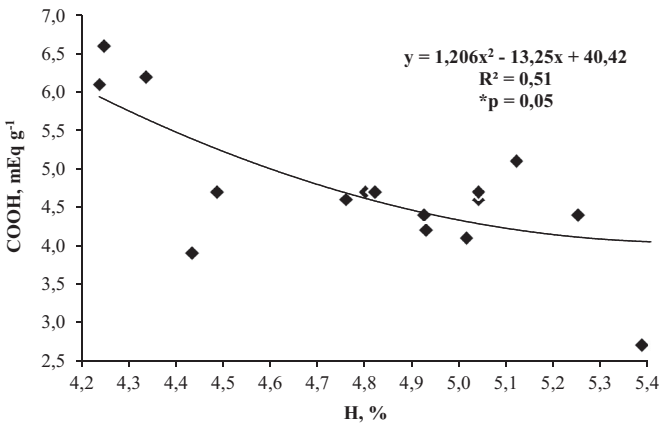
**Elementsastāvs Dzelves, Eipura un Dižpurva humusvielu paraugos un citos pētījumos**

Humusviela (HV)	Elementsastāvs, %					Atsauce
	C	H	N	O	S	
<b>Dzelves HS</b>	54,07	4,76	2,28	37,99	0,89	Klavins and Purmalis, 2013
<b>Eipura HS</b>	52,82	4,84	2,15	39,14	1,05	
<b>Dižpurva HS</b>	56,96	4,62	2,55	35,11	0,76	
<b>References HS (kūdras) (ASV)</b>	56,84	3,60	4,74	36,62	0,70	Humic substances, 2014
<b><i>Sphagnum</i> kūdras HS (Šveice)</b>	48,20	5,97	0,60	45,20	–	Zacccone et al., 2007b
<b>Niedru-grīšļu kūdras HV (Baltkrievija)</b>	48,30	5,20	3,10	28,60	–	Yamaguchi et al., 1998
<b>Koku kūdras HV (Indonēzija)</b>	52,60	4,80	1,50	28,70	–	
<b>Zāļu kūdras HV (ASV)</b>	57,50	5,60	2,80	36,50	–	Hatcher et al., 1986
<b>Šķiedrainas kūdras HV (Brazīlija)</b>	55,50	5,10	2,30	36,60	0,40	Fernandes et al., 2010
<b>Tropiskās kūdras HV (Malaizija)</b>	46,76	5,60	2,08	45,01	–	Husni et al., 1996
<b>Kūdras HV (Polija)</b>	53,00	5,10	2,50	39,40	–	Provenzano et al., 2004
<b>Kūdras HV (Vācija)</b>	50,51	5,32	1,71	–	–	Davies et al., 1997
<b>Kūdras HV (Japāna)</b>	52,15	5,44	2,11	39,94	0,36	Nakayasu et al., 1999
<b>Zemā purva kūdras HV (Francija)</b>	41,20	4,20	2,80	47,70	1,30	Grasset et al., 2002
<b>Kūdras HV (Īrija)</b>	46,74	4,18	1,50	47,05	0,54	Gao et al., 1999
<b>Kūdras HV (Anglija)</b>	49,76	4,54	2,25	42,05	1,41	
<b>Kūdras HV (Spānija)</b>	59,00	4,30	1,50	35,30	–	Gondar et al., 2005

Otrs nozīmīgs HS uzbūves un īpašību raksturlielums ir funkcionālo grupu sastāvs. Cihmans (Ziechmann, 1994) ir atzīmējis, ka tikai dažiem elementiem (C, H, O) un atsevišķām funkcionālajām grupām, kā kopējais skābums, karboksilgrupas (COOH), fenolu-OH un spirtu-OH ir būtiska loma HS uzbūves veidošanā. Tā kā vislielākā spēja saistīties ar metālu joniem ir humīnskābju sastāvā esošajām karboksilgrupām ( $-\text{COO}^-$ ) (Tipping, 2002), tika apskatīts to kopējais saturs purvu profilos, lai turpmāk noskaidrotu, kas ir noteicošais faktors metālu akumulācijai HS.

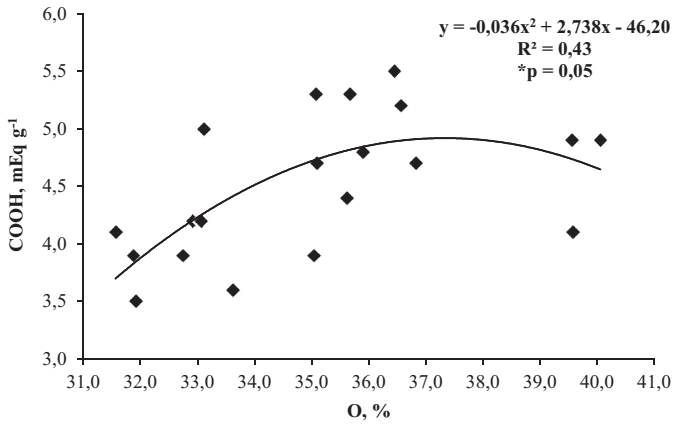
Raksturojot COOH mainības raksturu Dzelves purva HS (skat. 3.9. att.), var saskatīt līdzīgas iezīmes ar oglekļa satura mainību minētajā purvā – abu elementu vērtības palielinās, pieaugot purva dziļumam. 3,4 m dziļuma atzīmē konstatēta visaugstākā sadalīšanās pakāpe 55–60% priežu-spilvju kūdrai ar dominējošām sugām *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum*, *Sph. magellanicum*, *Pinus*, *Hypnum*, ietekmējot kūdras sadalīšanās raksturu un karboksilgrupu, kā arī oglekļa saturu. Salīdzinot COOH ar skābekļa satura mainību, būtiskas sakarības netika novērotas, turpretī, pāru korelācijā ar ūdeņradi Dzelves purva HS, tika iegūts korelācijas koeficients  $R^2 = 0,21$ , kas norāda uz šo abu elementu koncentrāciju vāju kopsakarību.

Analizējot COOH mainību Eipura purva HS (skat. 3.9. att.), tika novērots, ka paaugstināts to daudzums ir purva apakšējos slāņos (6,1–6,6 mEq g<sup>-1</sup>), turklāt, salīdzinot ar pārējiem elementiem Eipura HS, tika novērota vidēji cieša sakarība starp karboksilgrupu saturu un H koncentrācijām, iegūstot korelācijas koeficientu  $R^2 = 0,51$  (skat. 3.6. att.).



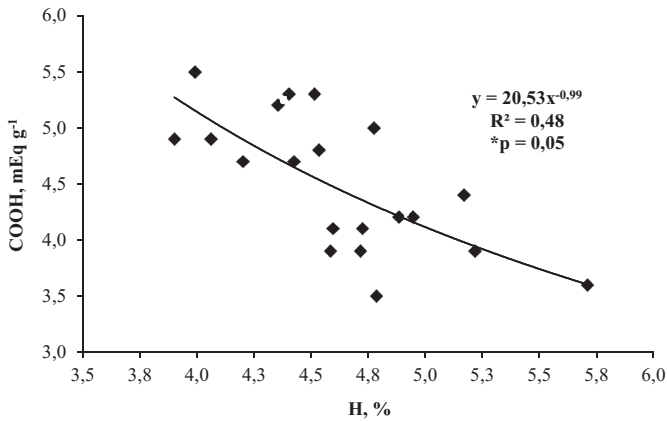
3.6. attēls. Pāru korelācija starp COOH un H saturu Eipura purva humīnskābēs

Aplūkojot COOH mainības raksturu Dižpurva HS (skat. 3.9. att.), var novērot koncentrāciju nepastāvīgumu purva profila robežās – sākot no virsējiem slāņiem to koncentrācijas pakāpeniski pieaug (no 3,60–5,50 mEq g<sup>-1</sup>), tad samazina savas vērtības līdz ar purva dziļumu (no 5,50–3,50 mEq g<sup>-1</sup>) un, sākot no 3,2 m koncentrācijas turpina pieaugt, sasniedzot 5,00 mEq g<sup>-1</sup>. Karboksilgrupu koncentrāciju izmaiņas purva profilā saistāmas ar organisko vielu sadalīšanās pakāpes mainību, augu botāniskā sastāva mainības raksturu.

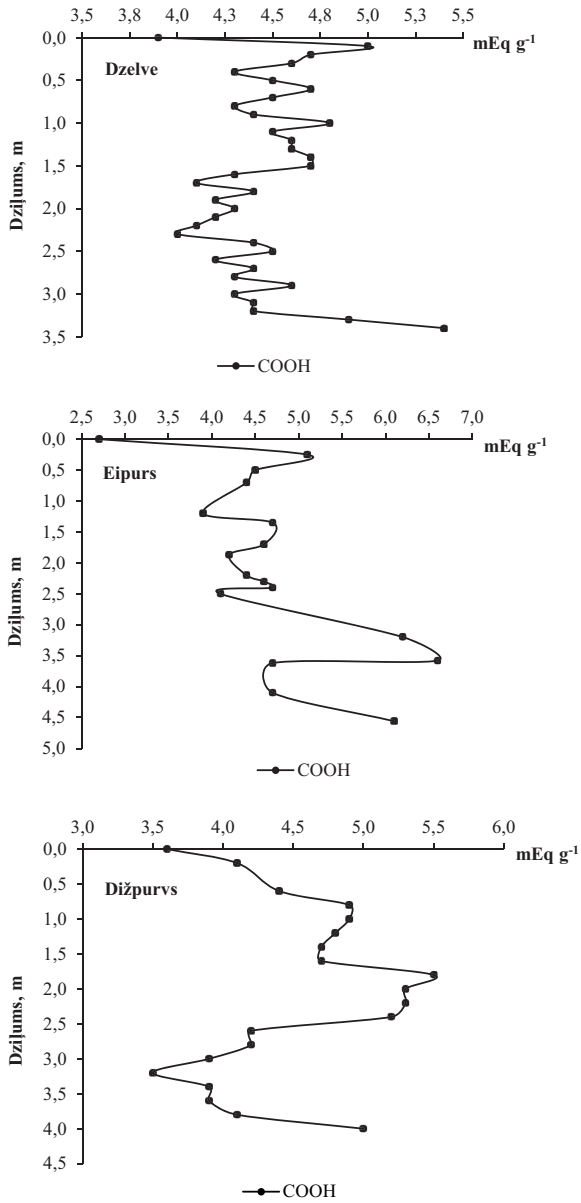


3.7. attēls. Pāru korelācija starp COOH un skābekļa saturu Dižpurva humīnskābēs

Veicot pāru korelācijas starp COOH un pārējiem Dižpurva HS sastāva elementiem, tika iegūta cieša saistība ar skābekļa saturu (skat. 3.7. att.) un ūdeņradi (skat. 3.8. att.).



3.8. attēls. Pāru korelācija starp COOH un ūdeņradi Dižpurva humīnskābēs



3.9. attēls. Karboksilgrupu saturs mainība Dzelves, Eipura un Dižpurva humīnskābēs

Salīdzinot karboksilgrupu koncentrācijas un to mainību pētiro purvu HS, var secināt, ka Eipura purva HS molekulas sastāvā to ir visvairāk un to koncentrācijas variē no 2,5–6,5 mEq g<sup>-1</sup>, kas liecina par HS molekulas hidrofilo dabu un augsto karboksilgrupu saturu.

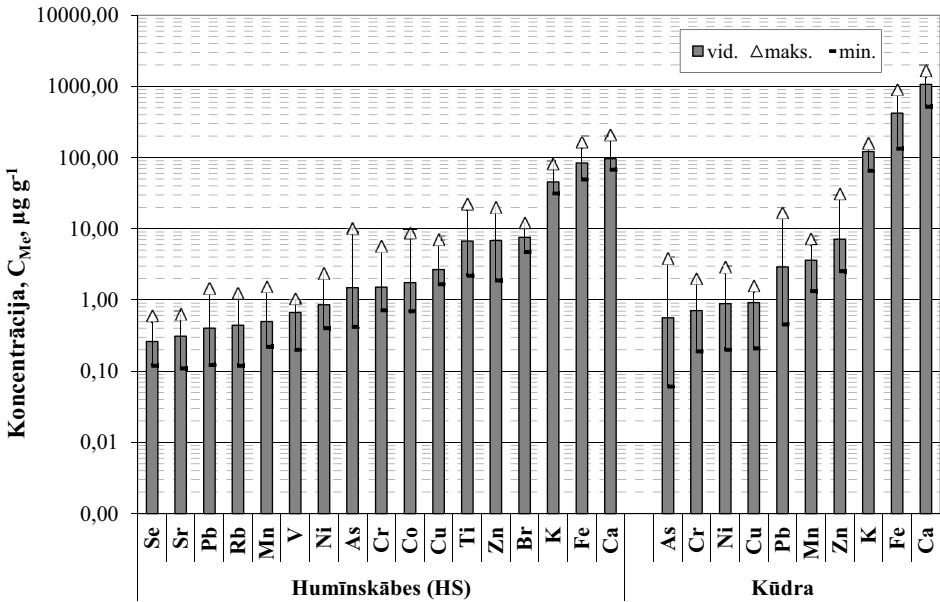
## 3.2. Metālu saturs pētīto purvu kūdras humīnskābēs

Metālu satūra analīze pētīto humīnskābju paraugos tika veikta, izmantojot pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometriju (TXRF), pielietojot *Röntec PicoTAX* TXRF spektrometru. Šī metode balstās uz parauga apstarošanu ar augstas enerģijas rentģena starojumu, kas ierosina elementu iekšējās čaulas elektronus, mainoties fotonu atstarošanai no atomiem, tādējādi, detektors uztver izmaiņas fluorescentajā starojumā (metodes aprakstu skat. 2. nodaļā - Materiāli un metodes).

Promocijas darba ietvaros Dzelves, Dižpurva un Eipura purvu kūdras humīnskābēs tika noteikti 20 elementu – Fe, Pb, As, Cu, Ca, Mn, Cr, Ni, K, Zn, Ti, Se, V, Sr, Co, Rb, Br, Na, Mg, Cd – saturs (skat. 3.10. att.). Lai pilnībā novērtētu kūdras humīnskābju sastāvā esošos elementus un noteicošos faktorus to sadalījumam, elementu koncentrācijas Dzelves purvā tika analizētas līdz 3,5 m dziļumam, Eipurā līdz 4,62 m dziļumam, bet Dižpurvā līdz 4,3 m dziļumam, ņemot vērā purvu veidošanās apstākļu ietekmi uz elementu koncentrācijām. Noteikto elementu koncentrāciju analīze parāda, ka to izkliede Dzelves un Eipura purvu griezumos ir intervālā no 208,16 līdz 0,12  $\mu\text{g g}^{-1}$ , kur vislielākās izkliešanas tika novērotas dominējoši dabiskas izcelsmes ķīmiskiem elementiem, kā Ca (67,85–208,16  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Fe (165,44–49,71  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), K (81,61–31,69  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Ti (22,23–2,21  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Attiecīgi vismazākie izkliešanas intervāli noteikti starp maksimālo un minimālo koncentrāciju dominējoši antropogēnas izcelsmes elementiem Sr (0,12–0,63  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Se (0,13–0,60  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Salīdzinot ar elementu saturu pētīto purvu kūdrā, var redzēt būtiskas atšķirības starp to pašu elementu koncentrāciju intervāliem kūdrā un humīnskābēs. Elementu koncentrāciju izkliede Dzelves, Eipura un Dižpurva kūdrā ir intervālā no 1665,0 līdz 0,06  $\mu\text{g g}^{-1}$ , kur vislielākās koncentrāciju izkliešanas tika novērotas dabiskas izcelsmes metāliskiem elementiem, kā Ca (519,81–1665,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Fe (135,08–902,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), K (66,0–159,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Nozīmīgāko pēc izplatības elementu un mikroelementu koncentrācijām pētīto purvu kūdrā un humīnskābēs, kas izdalītas no kūdras, var novērot kopsakarību, saistībā ar elementu izcelsmi. Dabiskās izcelsmes elementiem, kā Ca, Fe, K tika novērotas paaugstinātas koncentrācijas purvu kūdrā, salīdzinot ar koncentrācijām HS, savukārt, antropogēnas izcelsmes elementu, kā Pb, As, Cr, Ni, Cu koncentrācijas ir augstākas kūdras HS nekā kūdrā (skat. 3.10. att.).

Promocijas darbā pētīto HS noteiktie ķīmiskie elementi un to koncentrācijas tika salīdzināti ar citu valstu pētījumos iegūtajiem rezultātiem (Zaccone et al., 2008; Zaccone et al., 2007a; Fengler et al., 1994; Riise and Salbu, 1989). Tā kā purvu veidošanās iespaido lokālie un reģionālie vides apstākļi, interesanti bija izpētīt, kas tieši ietekmē elementu akumulāciju Latvijas purvos (Dzelves, Dižpurva, Eipura purvi), salīdzinot ar citu reģionu purviem. Pētīto purvu elementu koncentrācijas ir diezgan zemas, salīdzinot ar citiem reģioniem, kur intensīva antropogēnā darbība ir ietekmējusi ķīmisko elementu uzkrāšanos kūdras virsējos slāņos.



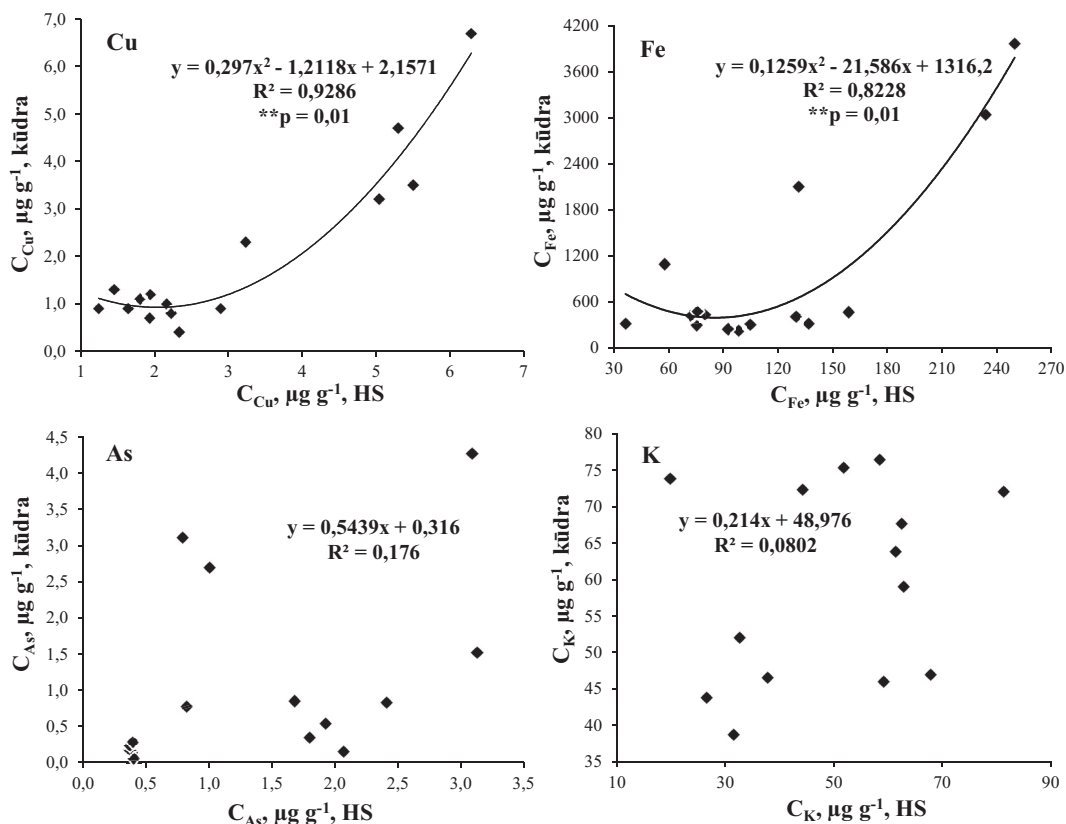
3.10. attēls. Elementu koncentrāciju intervāls ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) Eipura, Dzelves, Dižpurva kūdrā un humīnskābēs

### 3.2.1. Korelācijas analīze starp elementiem Eipura, Dižpurva, Dzelves purvu kūdrā un humīnskābēs

Korelācijas analīze starp nozīmīgāko (pēc izplatības) elementu un mikroelementu koncentrācijām Dzelves, Dižpurva, Eipura kūdrā un HS, kas izdalītas no atbilstošā kūdras slāņa, parāda, ka ir elementi, kuru koncentrācijas būtiski korelē savstarpēji un tajā pašā laikā ir elementi, kuriem sakarības ir statistiski nenozīmīgas (skat. 3.11. att., 3.2. tab.). Tika salīdzināti ķīmiskie elementi, kas cieši korelē kūdrā un kūdras HS (Fe, Cu), un elementi, kuru koncentrāciju korelācijas ir statistiski nenozīmīgas (As, K), lai izprastu, kas tieši ietekmē elementu saistīšanos kūdrā un HS molekulā. Tika aprēķinātas koncentrāciju attiecības, ņemot vērā elementu vērtības HS un kūdrā. Korelācijas starp vara un dzelzs koncentrācijām kūdrā un HS, kas izdalītas no attiecīgā kūdras slāņa, ir statistiski nozīmīgas, tādejādi, norādot, ka kūdras sastāvā minētie elementi tiek saistīti noteiktās kompleksu formās ar HS, ko nosaka augstā karboksilgrupu koncentrācija humīnskābēs. Apskatot vērtību korelācijas starp arsēnu (As) un kāliju (K) Eipura, Dižpurva, Dzelves kūdrā un HS, var redzēt, ka sakarības nav novērojamas, kas liecina, ka kūdras HS molekulas sastāvā minētie elementi tiek vāji saistīti, bet kūdras sastāvā var tikt saistīti neorganisku fāzu formu veidā. Attiecība  $As_{HS}/As_{kūdra}$  svārstās no 0,37 un 8,0 ar vidējo vērtību 2,49, attiecība  $Cu_{HS}/Cu_{kūdra}$  mainās no 0,84 un 5,83 ar vidējo vērtību 2,1, savukārt, attiecība  $K_{HS}/K_{kūdra}$  svārstās no 0,27 un 1,44 ar vidējo vērtību 0,86, kas parāda būtiskas atšķirības pētīto



elementu sadalījumā starp kūdras humīnskābēm/kūdru pieļaujot detrīta fāzes un kūdras sastāvā ietilpstošo neorganisko savienojumu atšķirīgas lomas pētīto elementu saistīšanā. Ciešas un statistiski nozīmīgas korelācijas starp elementiem kūdrā un attiecīgajās humīnskābēs tika konstatētas metāliem, kā varš, cinks un dzelzs. Skaidri redzamas korelācijas novērotas starp elementiem, atkarībā no to izcelsmes, tādejādi, var noteikt izteiktus dabiskās izcelsmes elementu pārus, kā Ca-Fe, Fe-Mn, Fe-Cu, Mn-Cu, Ca-Mn, kas parāda, ka noteiktu elementu nogulsnešanās pētītajos purvos saistāma ar industriālās darbības sekām, ietekmējot Fe saturu, kas varētu būt galvenais avots mikroelementu koncentrācijām pētītajos purvos. Attiecība  $Fe_{HS}/Fe_{kūdra}$  svārstās no 0,05 un 0,59 ar vidējo vērtību 0,25, kas parāda, ka Fe nesaistās ar HS molekulu. Pāru korelācija starp elementu koncentrācijām var norādīt to veidotos kompleksus un atrašanās formas, piemēram, cieša korelācija ir starp As un Fe, kā arī As un Mn. Diezgan ciešas sakarības ir arī starp antropogēnas izcelsmes elementu pāriem (elementu izkliede purvos parasti saistāma ar industriālās darbības sekām).



3.11. attēls. Sakarības starp Cu, Fe, As un K koncentrācijām pētīto purvu kūdrā un humīnskābēs



Atšķirības nozīmīgāko elementu un mikroelementu saistīšanā Eipura, Dižpurva, Dzelves kūdrā un HS vēl vairāk uzsver korelācijas nozīmi starp metālu koncentrācijām kūdrā un kūdras humīnskābēs, kā arī starp atšķirīgiem metāliem.

### 3.3. Metālu un nemetālu izplatības raksturs pētīto purvu kūdrā un humīnskābēs

Eipura purva HS tika noteikti elementi, kuru izklīdes raksturs un koncentrācijas pētīto purvu kūdrā, gan HS, kas izdalītas no tās, ir ļoti līdzīgs. Elementi, kas redzami korelē Eipura purva kūdrā un HS, ir dzelzs (Fe), arsēns (As) un cinks (Zn).

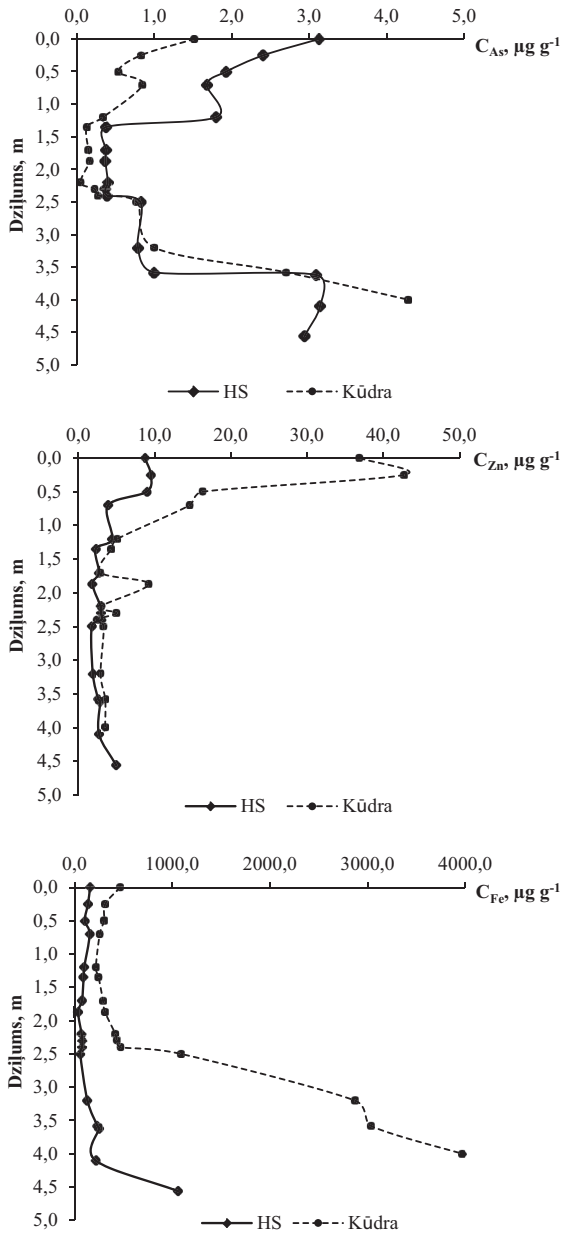
Arsēnam ir diezgan mainīgs izplatības raksturs Eipura purva kūdrā un HS (skat. 3.12. att.). As koncentrācijas Eipura purva kūdrā un HS samazinās līdz ar purva dziļumu, savukārt, sākot no purva vidējiem slāņiem (1,4–2,2 m) elementa koncentrācijām piemīt tendence palielināties līdz purva apakšējiem slāņiem. Paaugstinātās As koncentrācijas purva augšējos slāņos, (apmēram līdz 51 cm dziļumam), acimredzami ir saistītas ar elementa antropogēno izcelsmi un piesārņotiem atmosfēras nokrišņiem cilvēka darbības rezultātā. As paaugstinātās vērtības dziļākajos purva slāņos (apmēram 3,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  4,62 m dziļumā) izskaidrojamas ar dabiskiem procesiem, kā pamatiežu dabiskā dēdēšana un gruntsūdeņu pieplūdi purva apakšdaļā. Korelācijas analizē starp elementiem Eipura purva kūdrā un humīnskābēs tika novērots, ka arsēns tiek adsorbēts uz HS molekulas virsmas, kas izskaidro elementa koncentrāciju līdzīgo izklīdes raksturu kūdrā un HS (Ko et al., 2004).

Aplūkojot cinka izplatības raksturu Eipura HS (skat. 3.12. att.), var redzēt, ka koncentrācijas, sākot no virsējiem slāņiem pakāpeniski samazinās, no 9,50  $\mu\text{g g}^{-1}$  0,25 m dziļumā līdz 1,74  $\mu\text{g g}^{-1}$  2,5 m dziļumā, palielinot savas vērtības purva apakšējos slāņos (4,96  $\mu\text{g g}^{-1}$  4,56 m dziļumā). Augšējos purva slāņos notiek aktīvi sūnu augšanas, kā arī sadalīšanās procesi, kuros piedalās Zn, ieskaitot Ca, K, Fe, Mg, Cu, kas ietekmē koncentrāciju pieaugumu augšējā slānī. Zn koncentrāciju pieaugumu purva apakšējā slānī varētu ietekmēt ūdens līmeņa svārstības purvā, attiecīgi ietekmējot cinka akumulācijas raksturu. Noteiktā attiecība  $Zn_{\text{HS}}/Zn_{\text{kūdra}}$  mainās no 0,2 un 1,26 ar vidējo vērtību 0,62, kas parāda, ka šis elements kūdrā atrodas humīnskābju kompleksu formā. Zn koncentrācijas Eipura purva profilā ir samērā stabilas, tādejādi, tās var uzskatīt par fona koncentrācijām attiecīgiem kūdras elementiem.

Fe saturs Eipura purva HS ir plašā vērtību amplitūdā, tā koncentrācijas būtiski nemainās līdz 3,2 m dziļumam (36,24–158,69  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), savukārt, ap 4,62 m dziļumu Fe koncentrācijas sasniedz savu maksimumu ap 1058,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.12. att.).

Dzelzs (Fe) izplatības raksturs var būt saistīts ar  $\text{Fe}^{+2}$  jonu augsto stabilitāti un samērā vieglo šķīdību, kas var tikt transportēti ar gruntsūdens plūsmu, notiekot oksidācijas procesiem, kuros Fe kļūst nekustīgs. Fe izklīdes raksturu ietekmē arī oksidēšanās-reducēšanās apstākļi, un šis elements līdzīgi var uzvesties arī kūdrā. Fe paaugstinātās vērtības dziļākajos purva slāņos, tāpat kā As, var būt saistītas ar pamatiežu dabiskās dēdēšanas procesiem.

Svina koncentrācijas Eipura purva HS mainās no 0,1 līdz 1,87  $\mu\text{g g}^{-1}$ , turklāt, 2,2 m dziļumā tā saturs ir zem noteikšanas robežas (skat. 3.13. att.). Apskatot Pb koncentrācijas



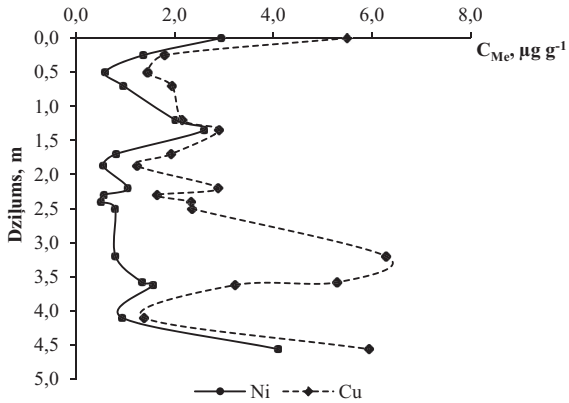
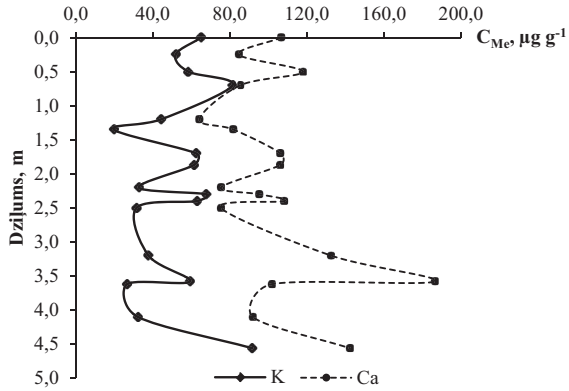
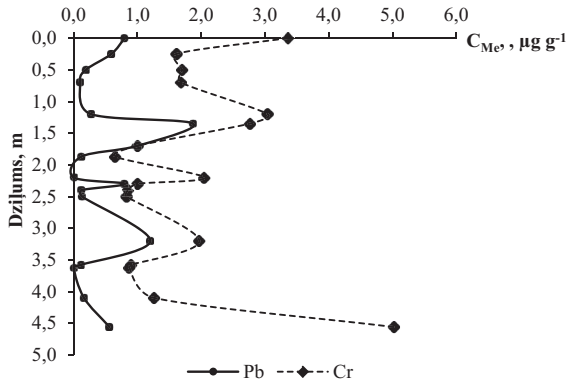
3.12. attēls. As, Zn and Fe koncentrācijas Eipura purva kūdrā un humīnskābēs

Eipura purva kūdrā, redzams, ka tās mainās robežās no 0,3 līdz 30,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.14. att.). Augsto Pb saturu Eipura purva kūdrā iespējams ietekmējuši Rīgas un tās apkārtnes esošie piesārņojuma avoti. 20./21. gs. strauji samazinoties reģionālam piesārņojuma līmenim, samazinājās arī Pb izkrišana no atmosfēras (Shotyk, 2002), kas atspoguļojas Eipura purva kūdras Pb satura izmaiņā. Eipura purva HS augstākās Pb koncentrācijas tika konstatētas 1,35 m dziļumā (1,87  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), 2,3 m dziļumā, sasniedzot 0,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  un 3,2 m dziļā slānī (1,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Vairāki pētnieki (Shotyk, 2002; Vile, 1999; Weiss et al., 1999) Pb nevienmērīgo izplatības raksturu purvos raksturo kā ilglaicīgas antropogēnās darbības sekas.

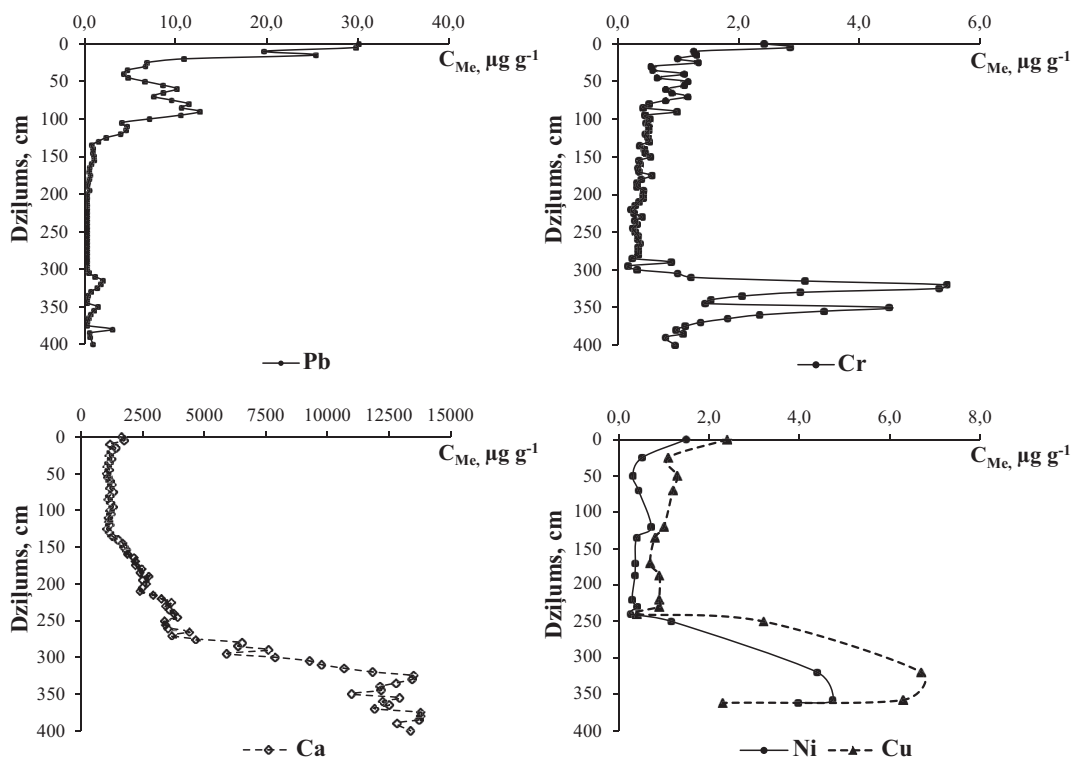
Pētītajā purvā Pb koncentrācijām novērojama ļoti cieša korelācija ar hroma (Cr) saturu HS. Purva virsējā 20 cm kūdras slānī Cr saturs pārsniedz 1,52  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.14. att.), kas parāda, ka Cr koncentrāciju kūdras virskārtā nosaka cilvēka industriālās darbības ietekme. Eipura purva HS hroma koncentrācija virsējos slāņos līdz 2,2 m dziļumam svārstās no 0,65 līdz 3,36  $\mu\text{g g}^{-1}$ , bet līdz 4,56 m dziļumam – no 0,83 līdz 5,02  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.13. att.). Visaugstākā Cr koncentrācija konstatēta 4,56–4,62 m dziļumā, sasniedzot 5,02  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Hroma paaugstinātas vērtības, palielinoties purva dziļumam, izskaidrojamas ar humifikācijas pakāpes palielināšanos purva zemākajos slāņos. Analizējot pētītā purva litoloģiskās uzbūves kopsakarības attiecībā pret Pb un Cr koncentrāciju izmaiņām dažādos dziļuma slāņos, tika novērots, ka 1,35 m dziļumā Eipura purvā atrodas augstā tipa spilvju-sfagnu kūdra ar dominējošām sūnu sugām *Eriophorum vaginatum* un 2,3 m dziļumā augstā tipa *Sph. fuscum* kūdra ar dominējošām *Sph. fuscum*, *Sphagnum magellanicum* un *Eriophorum vaginatum* sūnu sugām, savukārt, 3,2 m dziļumā novērota augstā tipa priežu kūdra, kurā dominē *Pinus*, *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum* sugas. Svina (Pb) un hroma (Cr) koncentrāciju veidotos piķus purva atšķirīgos dziļuma slāņos var izskaidrot ar kūdras sastāva maiņas ietekmi, kas liek secināt, ka purva litoloģiskai uzbūvei ir cieša saistība ar elementu – svina un hroma – koncentrāciju izmaiņām atšķirīgos purva slāņos.

Eipura purvā novērojama cieša korelācija starp kalcija (Ca) un kālija (K) saturu HS (skat. 3.13. att.). Minētie elementi ir biofilas dabas elementi, kas nozīmē, ka tie ir nepieciešami augu augšanas procesiem, tāpēc to paaugstinātas koncentrācijas novērotas purva augšējos slāņos. Eipura purva kūdrā Ca koncentrācija sāk pieaugt 2,5 m dziļumā un maksimālā elementa koncentrācija (13793  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) novērota 3,75–3,80 m dziļumā (skat. 3.14. att). Kalcija saturs Eipura purva HS mainās no 64,22  $\mu\text{g g}^{-1}$  (1,2 m dziļumā) līdz 187,36  $\mu\text{g g}^{-1}$  (3,58 m dziļumā), savukārt, kālija vērtības ir amplitūdā no 19,74  $\mu\text{g g}^{-1}$  (1,35 m dziļumā) līdz 91,62  $\mu\text{g g}^{-1}$  pašā apakšējā purva slānī. Kālija paaugstinātas koncentrācijas Eipura purva humīnskābēs 0,7 m dziļumā un 2,3–2,4 m dziļumā var izskaidrot ar augstā tipa *Sphagnum fuscum* kūdras sastāvā konstatēto *Eriophorum vaginatum*, kura satur kāliju relatīvi lielākā daudzumā nekā citas sūnu sugas (Vinichuk et al., 2010). Ca un K izplatības mainību Eipura purva HS var ietekmēt biogēno elementu sadalīšanās, izraisot elementu mobilitāti, ņemot vērā gruntsūdens pieplūdes izmaiņas.

Vēl viens elementu pāris, kuru koncentrācijām tika novērota korelācija Eipura purva HS, kā arī purva kūdrā, ir mikroelementi – varš (Cu) un niķelis (Ni) (skat. 3.13. att.). Salīdzinot elementu izplatības raksturu kūdrā un HS, Ni un Cu koncentrācijas kūdrā vertikāli samazinās daudz straujāk nekā purva HS (skat. 3.14. att.). Cu ir diezgan nevienmērīgs izplatības raksturs Eipura purva HS – purva virsējos slāņos tā koncentrācija ir diezgan augsta (5,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), tai strauji samazinoties līdz 2 m dziļumam, sasniedzot 1,24  $\mu\text{g g}^{-1}$ ,



3.13. attēls. Pb, Cr; Ca, K; Ni, Cu koncentrācijas Eipura purva humīnskābēs



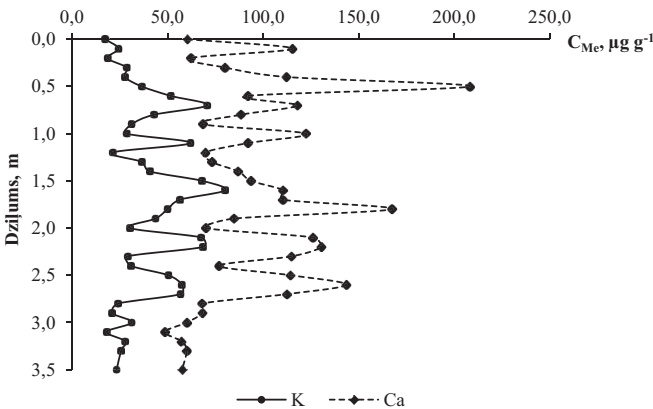
3.14. attēls. Pb, Cr, Ca, Ni un Cu koncentrācijas Eipura purva kūdrā

3,2 m dziļumā atkal pieaugot jau līdz  $6,29 \mu\text{g g}^{-1}$ , tad atkal kritas un pašos apakšējos purva slāņos Cu koncentrācijas ir augstas. Tā kā Cu oksīdu formā var veidot stabilus kompleksus ar HS, tad tas izskaidro mikroelementa augstās koncentrācijas Eipura purva augšējā slānī un koncentrāciju atšķirības dažādās dziļuma atzīmēs. Ni koncentrācijas Eipura purva HS mainās  $0,5\text{--}2,95 \mu\text{g g}^{-1}$ , bet tā maksimālā koncentrācija noteikta purva apakšējā slānī ( $4,1 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Niķelis ir smagais metāls, kas izsēžas no atmosfēras apkārtējās vides piesārņojuma dēļ, kas ir cēlonis Ni paaugstinātajām koncentrācijām Eipura purva virspusē ( $2,95 \mu\text{g g}^{-1}$ ), savukārt, Ni koncentrāciju pieaugumu dziļākos slāņos var sekmēt zemā tipa grīšļu-hipnu kūdras veidošanās. Niķeļa satura mainīgā izplatība Eipura purva HS var būt saistīta ar pamatiežu dabiskās dēdēšanas procesiem, līdzīgi kā iepriekš minētajiem elementiem As, Fe.

Galveno elementu (Fe, Ca, K) un mikroelementu (As, Zn, Pb, Cr, Ni, Cu) koncentrāciju un izplatības analizē no Eipura purva kūdras kolonnas izdalītajām HS iezīmējas vairākas kopsakarības – elementu (As, Cr, Ca, K, Ni, Cu, Pb) paaugstinātās koncentrācijas novērotas purva augšējā un apakšējā slānī, ko var skaidrot gan ar antropogēniem, gan arī ar dabiskiem procesiem. Elementu koncentrācijas pieaugums, pieaugot dziļumam, ir novērojams As, Fe, kas raksturo šo elementu migrāciju un akumulāciju dziļākajos Eipura

purva slāņos. Elementu As, Pb un Ni paaugstinātā koncentrācija purva virskārtā saistīta ar atmosfēras piesārņojumu, kas nokrišņu veidā nokļūst arī HS, veidojot kompleksus ar šiem elementiem.

Pētītie purvi ir atšķirīgi litoloģiskās uzbūves ziņā, proti, ar atšķirīgu kūdras sastāvu, kas atspoguļojas noteikto elementu koncentrāciju mainībā. Ķīmiskie elementi, kuru koncentrācijām tika noteikta korelācija Dzelves purva HS, līdzīgi, kā Eipura purva humīnskābēs, ir kalciji (Ca) un kālijs (K) (skat. 3.15. att.). Salīdzinot Ca saturu pētīto purvu HS, redzams, ka Dzelves purvā koncentrācijas ir būtiski augstākas par noteiktajām vērtībām Eipura purva HS. Pētīto purvu apakšējos slāņos Ca koncentrācijām tiek novērots pretējs izplatības raksturs – Eipura purvā Ca koncentrācijas pieaug, bet Dzelves purvā samazina savas vērtības. Ca koncentrāciju starpību pētītajos purvos var izskaidrot ar kūdras sastāva atšķirībām – Eipura purvā ap 3,35 m dziļumu konstatēta koku kūdra, kas parasti veidojas pārejas tipa purvā, bet Dzelves purvā minētajā dziļumā sastopama *Sph. fuscum* kūdra, kas veidojas augstā tipa purvā. Ca izplatības raksturs Dzelves purva HS ir diezgan nepastāvīgs – purva virsējos slāņos tā koncentrācija sasniedz savu maksimālo atzīmi 208,16  $\mu\text{g g}^{-1}$ , purva vidusdaļā koncentrācijas samazinās gandrīz uz pusi, sasniedzot 110,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , ap 1,8 m dziļumu atkal palielinās līdz 167,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , un samazinoties pašos apakšējos purva slāņos. Raksturojot K satura mainību pētīto purvu profilos, redzams, ka K uzrāda līdzīgas koncentrācijas, atšķiroties vērtībām tikai apakšējos slāņos, Eipura purvā tās palielinās, bet Dzelves purvā kritās. K koncentrācijas Dzelves purva HS ir vērtību amplitūdā 17,43–80,16  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Kūdras sastāva izmaiņas, sadalīšanās pakāpes lielums un augu botāniskā sastāva izmaiņas nav ietekmējušas kālija koncentrāciju pieaugumu 0,7 m, 1,2 m un 2 m dziļumā.

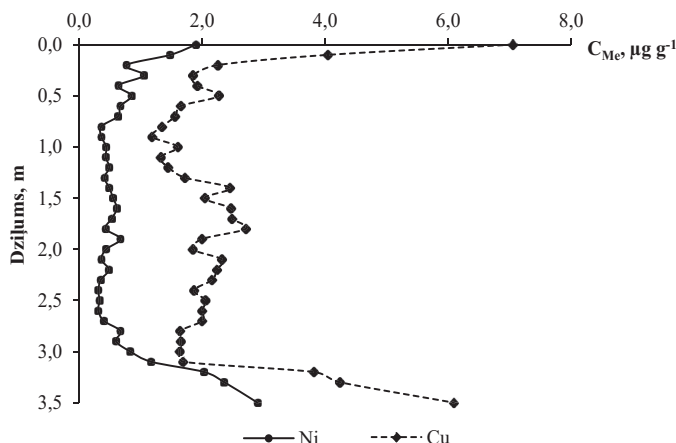


3.15. attēls. Kālija (K) un kalcija (Ca) saturs Dzelves purva humīnskābēs

Vara (Cu) koncentrācijas un to izplatības raksturs pētīto purvu HS ir līdzīgs, Dzelves purva HS tās svārstās vērtību amplitūdā no 1,19–7,05  $\mu\text{g g}^{-1}$  un to paaugstinātās vērtības novērotas purva augšējos un apakšējos slāņos (skat. 3.16. att.), savukārt, apskatītajā Eipura purvā Cu maksimālās vērtības novērotas, sākot ar 3,2 m dziļumu un turpina strauji pieaugt pašos apakšējos slāņos. Cu satura izmaiņas pētītajos purvos var izskaidrot



ar atšķirībām Dzelves purva kūdras sastāvā, kur dziļākos kūdras slāņus veido *Sph. fuscum* kūdra un priežu-sfagnu kūdra. Cu koncentrācijas Dzelves purva profilā ir diezgan stabilas.



3.16. attēls. Vara (Cu) un niķeļa (Ni) saturs Dzelves purva humīnskābēs

Samērā līdzīgs akumulācijas raksturs kā varam Dzelves purva HS tiek novērots niķelim (skat. 3.16. att.). Niķeļa saturs izkliede Eipura purva HS ir lielāka, salīdzinājumā ar Dzelves purva HS, kur elementa koncentrācijas ir samērā konstantas purva profilā. Ni vērtības Dzelves purvā mainās no 0,31 līdz 2,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ , kur tā paaugstinātas vērtības novērotas purva virsdaļā (0,77–1,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  līdz 30 cm dziļumam) un apakšējos slāņos (2,36–2,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  3,3–3,5 m dziļumā). Niķeļa uzkrāšanos Dzelves purva HS augšējos slāņos sekmē atmosfēras vides piesārņojums, bet dziļākos slāņos tā saturs, iespējams, pieaug ieskalošanās procesu rezultātā no minerālaugsnēm.

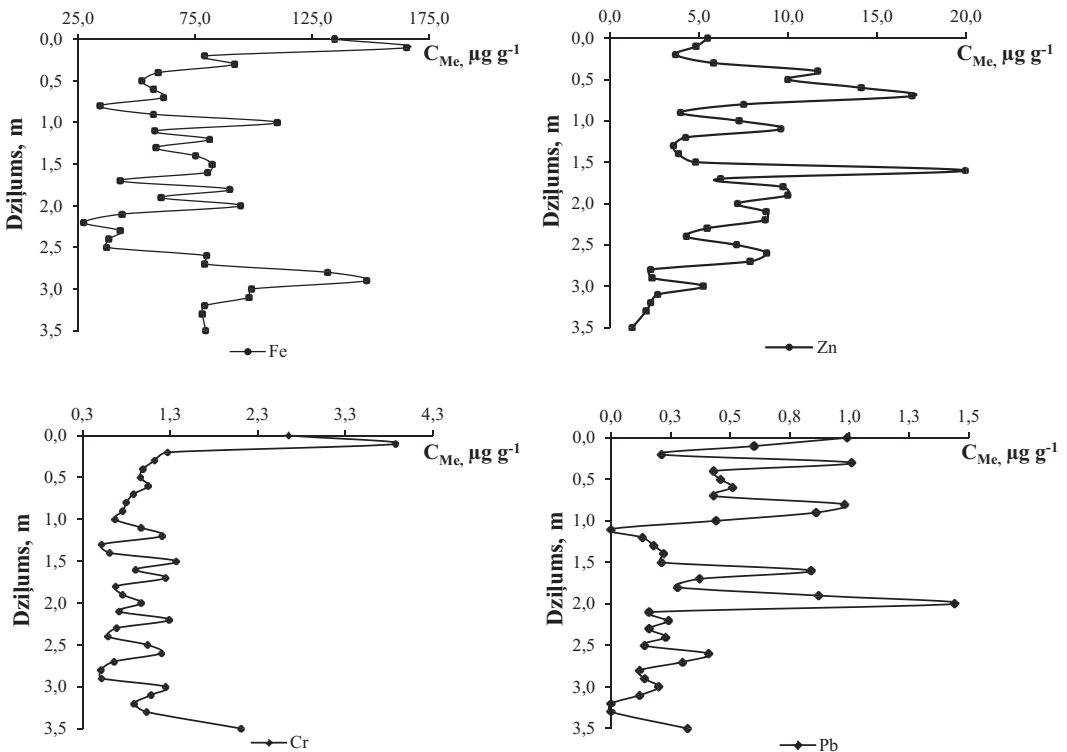
Fe saturs pētīto purvu HS sastāvā ir ļoti atšķirīgs, jo Eipura purva apakšējais slānis satur 13 reizes vairāk minētā elementa nekā Dzelves purvs, kas būtu izskaidrojams ar atšķirīgo kūdras sastāvu, kur Eipura purva apakšējo slāni veido zemā tipa kosu kūdra ar dominējošo *Equisetum* sugu, savukārt, Dzelves purva apakšējā slāni ieguļ spilvju-sfagnu kūdra ar *Eriophorum vaginatum* sugas pārsvaru (skat. 3.1., 3.2. att.). Fe saturs Dzelves purva HS (skat. 3.17. att.) mainās no 27,29  $\mu\text{g g}^{-1}$  ap 2,2 m dziļumu līdz 165,44  $\mu\text{g g}^{-1}$  (viršējie purva slāņi). Fe saturs Dzelves purva HS ir diezgan svārstīgs, Fe maksimālās vērtības novērotas 0,1 m (165,44  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) un 2,9 m dziļumā (148,35  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), savukārt, minimālās atzīmes konstatētas 0,8 m un 2,2 m dziļumā, attiecīgi – 34,36  $\mu\text{g g}^{-1}$  un 27,29  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Fe ir dinamisks elements reducēšanās procesu laikā gan aerobos, gan arī anaerobos apstākļos. Fe saturs mainīgo raksturu Dzelves purva HS augšējā profila daļā var izskaidrot ar to, ka tas izdalās no dzelzi saturošu minerālu, kas atrodas, gan purvu veidojošajā pamatnē, dzelzs oksīdu formas, piekļūstot skābeklim, mainoties vides pH reakcijai, savukārt, apakšējā (anaerobajā) profila daļā raksturīga šķīstošu  $\text{Fe}^{2+}$  jonu klātbūtne (Zacccone et al., 2007a).

Raksturojot cinka koncentrācijas pētīto purvu HS, var redzēt, ka Dzelves purvā Zn akumulācija notikusi intensīvāk, jo minētajā purvā Zn saturs mainās no 1,25 (3,5 m dziļumā) līdz 19,95  $\mu\text{g g}^{-1}$  (1,6 m dziļumā), kamēr Eipura purvā maksimālā Zn vērtība

sasniedz tikai  $9,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Var redzēt, ka paaugstinātas Zn koncentrācijas Dzelves purva HS ir augšējos slāņos (0,5–0,7 m dziļumā) un vidējā purva daļā, līdz ar purva dziļuma palielināšanos, samazina savas vērtības līdz  $3,1\text{--}3,5 \mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.17. att.). Salīdzinoši augstās Zn koncentrācijas Dzelves purva HS izskaidro metāla spējas labāk saistīties ar maza sadalītām organiskām vielām, veidojot saites ar HS skābekļa vidē. Dziļākajā anaerobajā zonā pie augstas sadalīšanās pakāpes cinka koncentrācijas ir relatīvi zemas, tādejādi elements labāk saistās ar HS kā iekšējas sfēras komplekss (Prado et al., 2006).

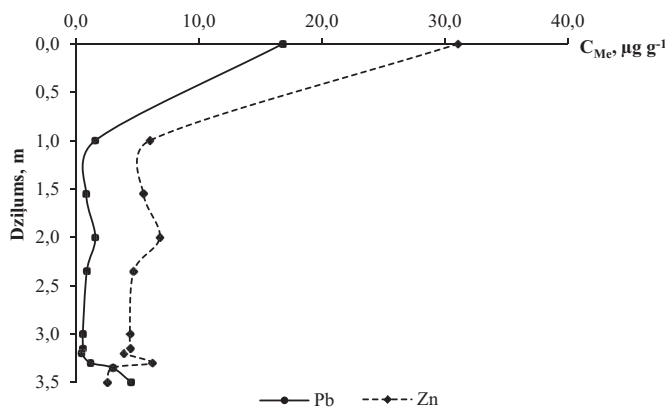
Hroma saturs HS abu pētīto purvu profilos ir līdzīgs un tā koncentrāciju izkliedei ir līdzīgas iezīmes – augstākas vērtības ir augšējos un apakšējos slāņos (skat. 3.13., 3.17. att.). Cr maksimālā vērtība  $3,87 \mu\text{g g}^{-1}$  ir 0,1 m dziļuma atzīmē, kam seko straujš vērtību kritums līdz 2,8 m, sasniedzot  $0,51 \mu\text{g g}^{-1}$ , pašos apakšējos Dzelves purva slāņos vērtības nedaudz palielinās līdz  $2,11 \mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.17. att.).

Hroma vērtību pieaugumu purva kūdras augšējos slāņos un tās humīnskābēs var izskaidrot ar veģetācijas producēto un jaunveidoto organisko vielu spējam ietekmēt Cr mobilitāti, lielmolekulāru, šķīstošu kompleksu veidošanas laikā (Silva et al., 1997).



3.17. attēls. Fe, Zn, Cr, Pb koncentrācijas Dzelves purva humīnskābēs

Svina koncentrācijas Dzelves purva HS mainās no 0,12 līdz 1,44  $\mu\text{g g}^{-1}$ , bet 3,2–3,3 m dziļumā tā saturs samazinās līdz noteikšanas robežai (skat. 3.18. att.), līdzīgi, kā Eipura purva HS, kur 2,2 m dziļuma atzīmē svina uzkrāšanās netika konstatēta. Pb saturs pētītajos purvos ir relatīvi līdzīgs. Dzelves purvā Pb maksimālā vērtība 1,44  $\mu\text{g g}^{-1}$  ir 2 m dziļumā, tad strauji samazinās līdz 0,16  $\mu\text{g g}^{-1}$ , pieaugot purva dziļumam. Tā kā Pb tiek uzskatīts par “mīksto” katjonu, kas spēj veidot iekšējas sfēras kompleksus ar organiskajām vielām, ietekmējot to kustīgumu purva profilā (Zaccone et al., 2007a), tādejādi ietekmējot Pb nevienmērīgo akumulācijas raksturu Dzelves purva HS. Dzelves purva kūdrā Zn koncentrācija vertikālā griezumā samazinās līdzīgi Pb koncentrācijai, tomēr atsevišķos gadījumos Zn saturā atšķirīgos slāņos ir novērojamas krāsas svārstības (skat. 3.18. att.).

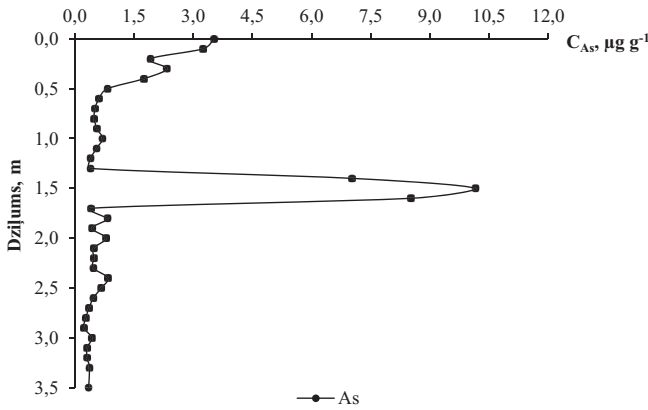


3.18. attēls. Cinka (Zn) un svina (Pb) koncentrācijas Dzelves purva kūdrā

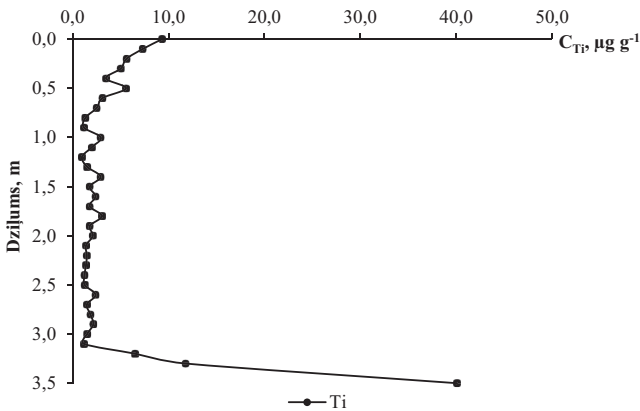
Salīdzinot arsēna saturu pētītajos purvos, tiek novērots, ka tā koncentrācijas purvu kūdras HS ir relatīvi līdzīgas, izņemot atšķirīgo elementa izkliedes raksturu purvu vidējos slāņos. As saturs Dzelves purva HS svārstās diezgan plašā vērtību amplitūdā, no 0,23  $\mu\text{g g}^{-1}$  (2,9 m dziļumā) līdz 10,16  $\mu\text{g g}^{-1}$  purva vidējā slānī (1,5 m dziļumā) (skat. 3.19. att.). Raksturojot arsēna (As) koncentrācijas Dzelves purva HS tiek novērots pīķis purva vidusdaļā, ko izskaidro fakts, ka As netiešā veidā var tikt saistīts ar organiskām funkcionālām grupām, izmantojot “tilta” metālus, kā  $\text{Al}^{3+}$  un  $\text{Fe}^{3+}$  (Ko et al., 2004). As paaugstinātās koncentrācijas līdz 30 cm dziļumam pētītajā purvā var izskaidrot ar vielas atrašanās formām vidē, jo arsēnu, līdzīgi, kā fosforu, var uzņemt augi un tas atrodas anjonu formā.

Titāna (Ti) saturs kūdras HS un tā mainība Latvijas purvos ir relatīvi maz pētīta. Titāns atspoguļo vispirms dabisko faktoru ietekmes un elementu ienesi dabisko noritīšu procesu rezultātā, līdz ar to ir sniegti ieteikumi citu metālu koncentrācijas normalizēt pret Ti koncentrācijām purvu kūdrā (Zaccone et al., 2008). Elementa saturs Dzelves purva HS ir plašā vērtību amplitūdā – no 0,98 līdz 40,07  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.20. att.). Ti koncentrācijas Eipura purva HS ir relatīvi līdzīgas, kur tā saturs svārstās no 1,58–42,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Analizējot Ti koncentrācijas Dzelves purva HS, redzams to būtisks pieaugums purva apakšējos slāņos, sākot no 3,1 m. Palielinātas Ti koncentrācijas konstatētas arī purva augšdaļā līdz 50 cm, savukārt, pārējā purva profilā koncentrācijas ir samērā stabilas (0,98–3,12  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Titāna saturs pieaugums Dzelves purva apakšējā slānī saistīts ar dabiskiem ģeokīmiskiem procesiem (Zaccone et al., 2008).



3.19. attēls. Arsēna (As) koncentrācijas Dzelves purva humīnskābēs



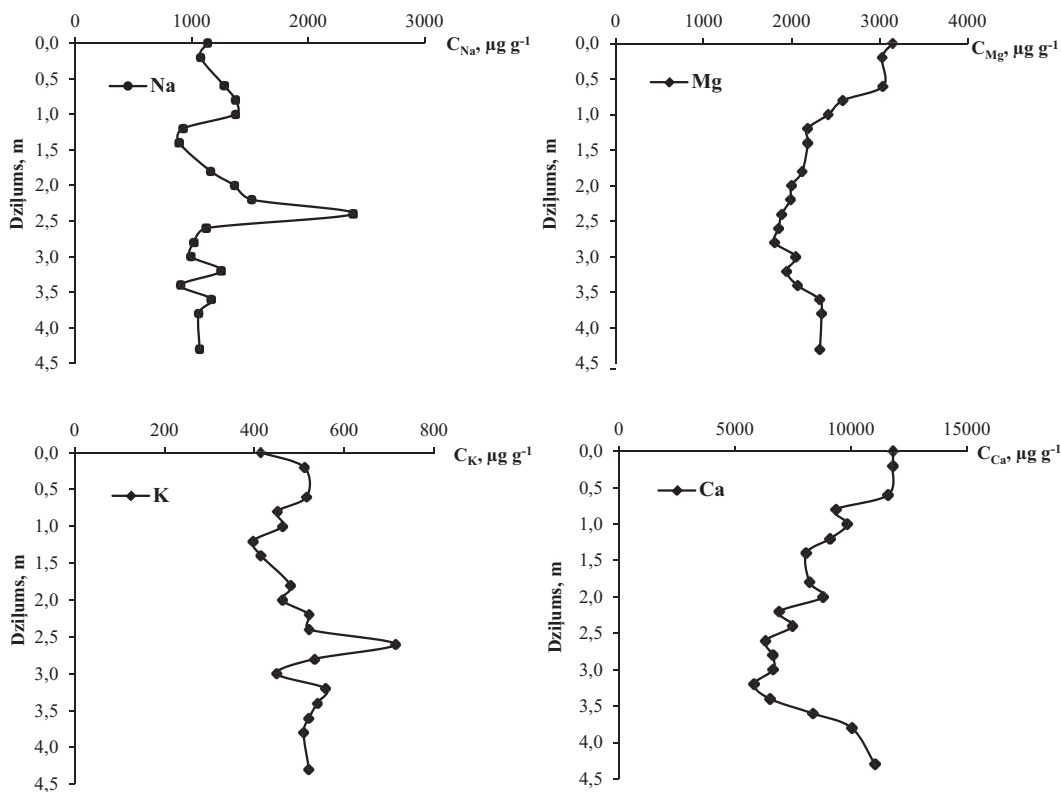
3.20. attēls. Titāna (Ti) koncentrācijas Dzelves purva humīnskābēs

Nātrijs (Na), atšķirībā no kalcija, kālija un magnija, nav tik vitāls elements augu barošanās procesos un vielu biogeoķīmiskajā apritē, tādēļ šis elements ir relatīvi maz pētīts. Na koncentrāciju izplatība vidē saistāma ar jūru gaisa masām. Pētītais Dižpurvs atrodas salīdzinoši tuvu Baltijas jūrai, tādēļ tā kūdras HS sastāvā tika konstatēts Na saturs, aršķirībā no iepriekš aprakstītajiem purviem – Eipura un Dzelves purviem. Na koncentrācijas purva virsējos slāņos līdz 1,8 m ir samērā konstantas ( $893,77\text{--}1163,27 \mu\text{g g}^{-1}$ ), savukārt, Na saturs pieaugums ( $2386,51 \mu\text{g g}^{-1}$ ) novērots purva vidusdaļā pie dziļuma atzīmes 2,4 m (skat. 3.21. att.), ko varētu izskaidrot ar kūdras tipu pāreju no augstā tipa uz zemā tipa grīšļu-priežu kūdras (skat. 3.3. att.). Elementa saturs Dižpurva HS ir vērtību amplitūdā no  $893,77\text{--}2386,51 \mu\text{g g}^{-1}$ . Kopumā apskatot Na akumulācijas raksturu Dižpurva HS, var

novērot acīmredzamu līdzību ar K izplatību pētītajā purvā – samērā vienmērīgs abu elementu akumulācijas raksturs purva profilā ar koncentrāciju pieaugumu purva vidusdaļā.

Magnija (Mg) satura pieaugums ( $3028,49\text{--}3143,73\ \mu\text{g g}^{-1}$ ) tika novērots kūdras HS, kas izdalītas no purva augšējiem slāņiem līdz 0,6 m (skat. 3.21. att.), kas saistāms ar augu dzīvo šūnu lielo skaitu purva kūdras virsējā slānī un Mg klātbūtni veģetācijas sastāvā, savukārt, pārējā purva profila daļā Mg saturs ir salīdzinoši nemainīgs bez izteiktām svārstībām ( $1808,36\text{--}2340,12\ \mu\text{g g}^{-1}$ ) un zemū tā satura pieaugumu purva apakšējos slāņos, kas saistāms ar gruntsūdeņu pieplūdi no purva apakšas (Purmālis, 2015; Silamiķele, 2010).

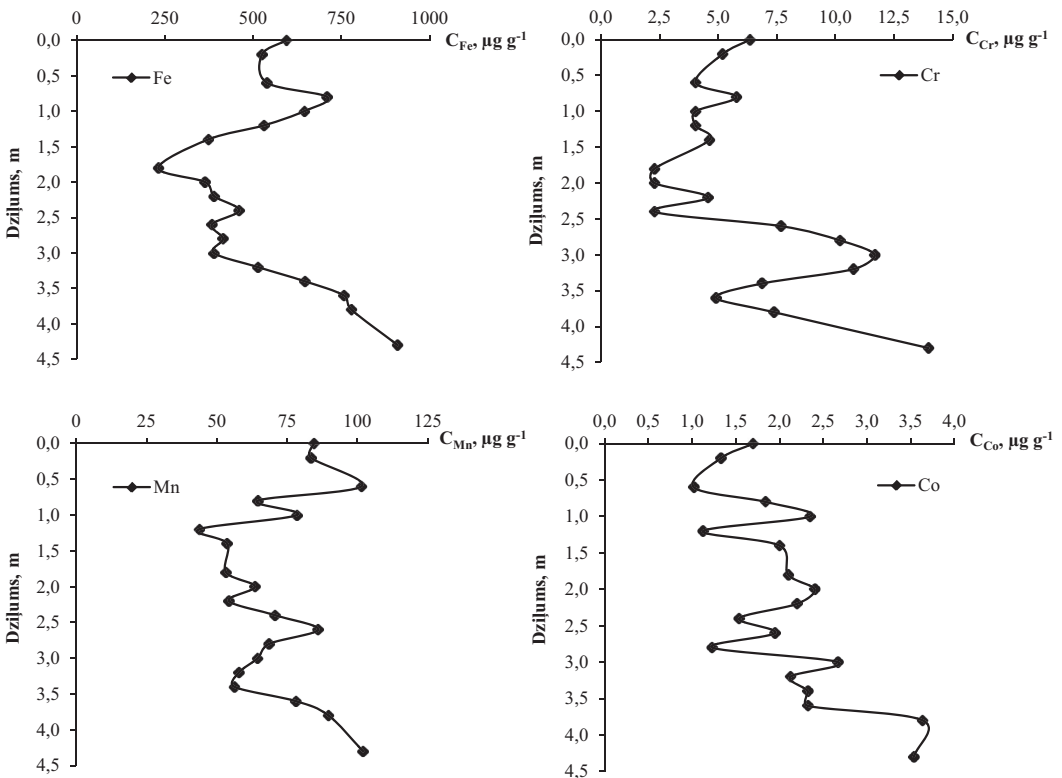
Kālija akumulācijas raksturs Dižpurva HS ir līdzīgs Na sadalījumam. K koncentrācija Dižpurva HS ir amplitūdā no  $397,2\text{--}713,9\ \mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.21. att.). Kopumā K vērtības Dižpurva virsējā slānī variē no  $397,2\text{--}415,1\ \mu\text{g g}^{-1}$ , kas pieaugot purva dziļumam līdz 2,6 m sasniedz maksimālo koncentrāciju –  $713,9\ \mu\text{g g}^{-1}$ , kur K pieaugums saistīts ar kūdras tipu pāreju no augstā tipa uz zemā tipa grīšļu-zāļu kūdru (South and Robin, 1983) (skat. 3.3. att.).



3.21. attēls. Na, Mg, K, Ca koncentrācijas Dižpurva humīnskābēs

Elementi, kuru koncentrāciju sadalījumam tika novērota sakarība Dižpurva HS, ir Ca un Fe (skat. 3.21., 3.22. att.), kas norāda uz Fe oksīdu būtisku ietekmi attiecībā uz Ca uzkrāšanos Dižpurva HS, kas redzama to koncentrāciju savstarpējā korelācijā dažādās purva dziļuma atzīmēs. Apskatot metālu izplatības raksturu kūdras HS, to koncentrācijas purva profilā samazinās vertikāli un atkal pieaug purva dziļākajos slāņos. Ca saturs Dižpurva HS variē no 5826,36 līdz 11810,22  $\mu\text{g g}^{-1}$ , savukārt, Fe – no 231,57 līdz 909,41  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Ca koncentrācijas izplatības mainību Dižpurva HS ietekmē biogēnā elementa sadalīšanās procesi, izraisot elementa mobilitāti purva profilā, ņemot vērā gruntsūdens pieplūdes izmaiņas, jo augstāka Ca koncentrācija ir tieši kūdras anaerobajā zonā, kuru ietekmē gruntsūdeņu pieplūde un tās ķīmiskais sastāvs. Savukārt, augstās Fe vērtības pie purva pamatnes varētu norādīt uz Fe jonu migrāciju ar Dižpurva ūdeņiem no purva pamatnes veidojošiem nogulumiem.

Cr saturs Dižpurva HS ir amplitūdā – no 2,29 līdz 13,97  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.22. att.). Analizējot Cr koncentrācijas Dižpurva HS, redzams to būtisks pieaugums purva apakšējos slāņos 3 m dziļumā un paaugstināts tā saturs tuvu purva pamatnei. Virsējā kūdras slānī līdz 0,5 m augstāks Cr saturs (6,35  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) izskaidrojams ar industriālās darbības



3.22. attēls. Fe, Cr, Mn, Co koncentrācijas Dižpurva huminskābēs

sekām, turklāt līdz 2,4 m dziļuma atzīmei purva profilā netiek novērotas krāsas koncentrāciju svārstības, kas norāda uz to, ka kūdras sastāva maiņa Cr saturu kūdras HS izteikti neietekmē. Hroma koncentrācijas būtisks pieaugums 3 m dziļumā saistāms ar augsto sadalīšanās pakāpi 46% (skat. 3.4. att.), savukārt, purva apakšējo slāni veido zemā tipa hipnu-grīšļu un grīšļu-hipnu kūdra (skat. 3.3. att.), tāpēc Cr koncentrācijas pieaugums saistāms ar tā ienesi ar gruntsūdeņiem.

Apskatot Mn koncentrācijas sadalījumu Dižpurva HS (skat. 3.22. att.), novērojama tā satura samazināšanās, sākot no virsējiem kūdras slāņiem līdz 1,2 m dziļuma atzīmei, turklāt, sākot no 2,2 m dziļuma vērojams tā satura pieaugums līdz purva pamatnei, sasniedzot Mn maksimālo vērtību 101,97  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Samērā nevienmērīgo Mn izkliedes raksturu Dižpurva profilā izskaidro Mn koncentrāciju sadalījuma kopsakarība ar Fe saturu, kas norāda, ka Mn sorbējas uz Fe oksīdu virsmas. Dziļuma atzīmē, sākot no 3,4 m, konstatēta hipnu-grīšļu un grīšļu-hipnu kūdra (skat. 3.3. att.), kas ietekmē palielinātas Mn vērtības purva apakšdaļā.

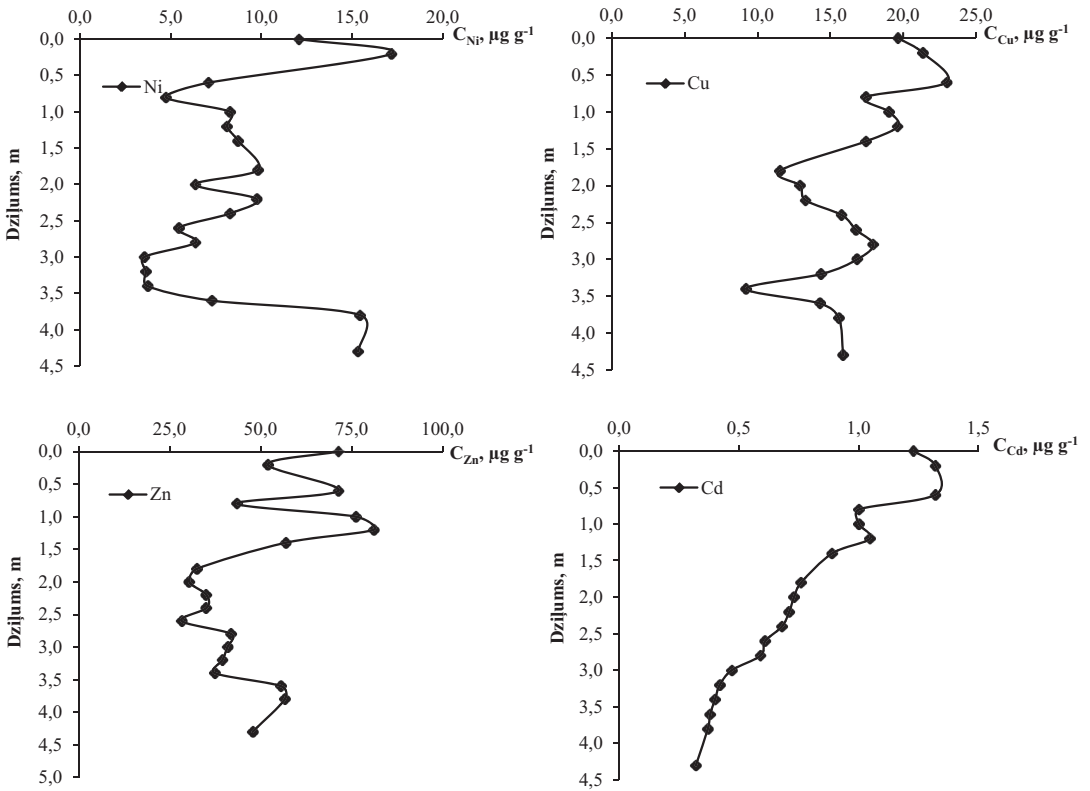
Kobaltam (Co) Dižpurva HS iezīmējas tendence pakāpeniski palielināt vērtības, sākot no purva virsējiem slāņiem līdz purva pamatnei (skat. 3.22. att.), koncentrācijai variējot no 1,02–3,64  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Palielināts Ni saturs (17,17  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) purva augšējos slāņos (skat. 3.23. att.) ir saistīts ar atmosfēras vides piesārņojumu. Sākot ar 3,4 m dziļuma atzīmi Ni iezīmējas tendence akumulēties straujāk, ko sekmējusi zemā tipa kūdras klātbūtne dziļākos purva slāņos, savukārt, pie pašas purva pamatnes Ni koncentrācija samazinās. Ni satura pieaugumu Dižpurva profilā sekmē gan antropogēnie, gan dabiskie ģeoķīmiskie procesi, kā piemēram, pamatiežu dēdēšana. Ni koncentrācijai tika novērota kopsakarība ar Fe, abu šo elementu atrašanos Dižpurva dziļākajos slāņos var saistīt ar ieskalošanās procesiem no minerālaugsnēm.

Vēl viens elements pāris, kuru akumulācijas raksturam Dižpurva HS tika novērota kopsakarība, ir Cu un Zn (skat. 3.23. att.). Cu saturs Dižpurva HS ir amplitūdā – no 9,23 līdz 22,97  $\mu\text{g g}^{-1}$ , bet Zn – no 28,27 līdz 81,03  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Cu ir samērā nepastāvīgs izplatības raksturs Dižpurva HS – purva virsējos slāņos tā koncentrācija ir augsta (22,97  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), līdz dziļuma atzīmei 2,2 m tā koncentrācija strauji samazinās, sasniedzot 12,91  $\mu\text{g g}^{-1}$ , un 2,8 m dziļumā atkal palielinās līdz 17,94  $\mu\text{g g}^{-1}$ , tad atkal krītas un apakšējos purva slāņos Cu koncentrācija atkal pieaug. Metāla svārstīgo akumulācijas dabu izskaidro spēja veidot stabilus, noturīgus kompleksus ar HS (Syrovetsnik, 2005), kas izskaidro koncentrāciju atšķirības dažādās dziļuma atzīmēs. Relatīvi augstās cinka koncentrācijas Dižpurva HS izskaidro Zn spējas labāk saistīties ar mazzsadalitām organiskām vielām, veidojot saites ar humīnskābēm skābekļa vidē, savukārt, anaerobos apstākļos, kur ir augsta sadalīšanās pakāpe, metāla koncentrācija ir salīdzinoši zema, tāpēc elements labāk saistās ar HS kā iekšējās sfēras komplekss (Prado et al., 2006).

Kadmijijs (Cd) ir smagais metāls, kura uzkrāšanās purva profilā saistāma ar cilvēka saimniecisko darbību, kas izskaidro tā paaugstinātu koncentrāciju (1,32  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) purva virsējos slāņos līdz 1,2 m (skat. 3.23. att.) un strauju koncentrācijas samazināšanos līdz purva pamatnei.

Pb koncentrācija Dižpurva HS mainās no 1,06 līdz 56,21  $\mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.24. att.), kur visaugstākais Pb saturs ir novērojams purva augšējā slānī līdz 0,2 m, tam strauji samazinoties. Augstais svina saturs purva virsējā slānī ir cieši saistīts ar atmosfēras piesārņojuma

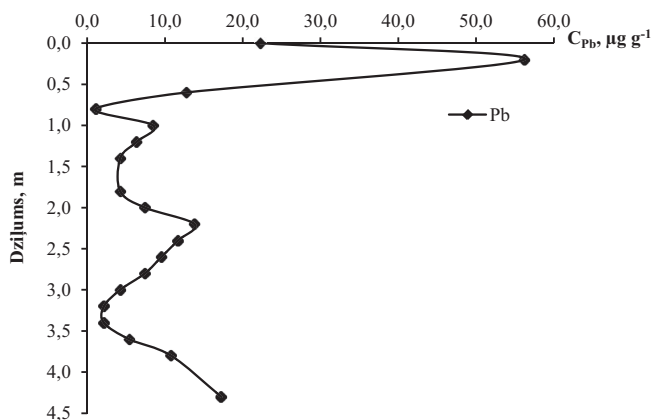


3.23. attēls. Ni, Cu, Zn, Cd koncentrācijas Dižpurva humīnskābēs

sekām, kas pierādīts citu valstu pētījumos (Martinez-Cortizas et al., 2002), kur Pb saturs kūdras nogulumos pilnībā atbilst Pb antropogēno emisiju mainībai (Shotyk, 2002). Pb koncentrāciju veidotos piķus purva atšķirīgās dziļuma atzīmēs var saistīt ar kūdras sastāva maiņas ietekmi, kas liek domāt, ka purva litoloģiskai uzbūvei ir cieša saistība ar smagā metāla koncentrāciju izmaiņām atšķirīgos purva slāņos. Salīdzinot ar Eipura un Dzelves purvu, svina saturs Dižpurva HS ir visaugstākais, proti, Dzelves purva HS svina maksimālā vērtība ir tikai  $1,44 \mu\text{g g}^{-1}$  (skat. 3.17. att.).

Pētīto purvu HS relatīvi niecīgos daudzumos satur mikroelementus, kā Se, Sr, Rb, Mn, V, Co, Br, kuru uzkrāšanos purvos var ietekmēt ļoti daudz faktoru. Piemēram, mangāna (Mn) saturs pētīto purvu HS var būt izskaidrojams ar to, ka tāpat kā elementu pāra Ca un Fe, arī Mn un Fe koncentrācijas purvu HS uzrāda savstarpēji ciešu korelāciju (skat. 3.2. tab.), kas liecina, ka  $\text{Mn}^{2+}$  var sorbēties uz dzelzs oksīdu virsmām (Syrovetnik et al., 2007). Rubīdijs (Rb), kas ir sārmu metāls, pētīto purvu HS konstatēts vērtību amplitūdā no  $0,44\text{--}1,24 \mu\text{g g}^{-1}$ , tā uzkrāšanās purvu HS varētu būt saistīta ar elementa izsēšanos no atmosfēras. Rubīdijam piemīt diezgan spēcīga saistīšanās enerģija, kas saistīts ar monovalento katjonu adsorbcijas procesu (Tan, 1993; Kabata-Pendias and Pendias, 1984), kas nozīmē, ka elements tiek adsorbēts uz HS, veidojot sāļu saites, kuras ir noturīgākas kā Na,





3.24. attēls. Svina (Pb) koncentrācijas Dižpurva humīnskābēs

K gadījumos. Selēna (Se) paaugstinātas koncentrācijas pētīto purvu HS konstatētas augšējos slāņos, ko varētu izskaidrot tas, ka selēns dabā var atrasties neorganisku (anjonu) un organisku savienojumu veidā. Pateicoties augu absorbcijas spējai, tas iekļaujas organisku savienojumu struktūrā (kļūst organisks) un nokļūst kūdras, kā arī HS sastāvā. Stroncija (Sr) pēc ķīmiskajām īpašībām līdzīgs kalcijam (Ca), kuram piemīt spēja veidot iekšējas sfēras jonu kompleksus. Stroncija paaugstināts saturs pētīto purvu HS novērots vidējos slāņos. Kobaltam (Co) un vanādijs (V) pētīto purvu HS ir nevienmērīgs izplatības raksturs, kur tā paaugstinātas koncentrācijas novērotas purvu augšējos slāņos un neliels saturs pieaugums konstatēts apakšējos slāņos.

Nozīmīgāko pēc izplatības elementu un mikroelementu koncentrācijām pētīto purvu humīnskābēs var novērot vairākas kopsakarības. Kūdras humīnskābēs tādi elementi, kā Zn, Pb, Ni, Cr, Cu tika novēroti ar paaugstinātām koncentrācijām paraugos no pētīto purvu augšdaļas, savukārt, Fe, Ca, Mn, Mg palielinātas koncentrācijas tika novērotas purvu apakšējos slāņos. Šāds elementu akumulācijas raksturs ir raksturīgs augstā tipa purviem, kur antropogēnā piesārņojuma dēļ, elementi akumulējas purvu augšējos slāņos, savukārt, elementu uzkrāšanos purva apakšdaļā izskaidro to piegāde ar gruntsūdeņiem no purva apakšas.

### 3.4. Ķīmisko elementu akumulāciju kūdrā un tās humusvielās ietekmējošie faktori

Faktoru analīze balstās uz kompleksu faktoru izdalīšanu, ko nevar novērot tieši, kas nav korelatīvi saistīti un raksturo sākotnējo faktoru kopas vispārīgo struktūru. Faktoru analīzes mērķis ir noteikt tādas kompleksos faktorus, kas pilnībā izskaidro novērotās atiecības starp mainīgajiem parametriem.

Ķīmisko elementu satura absolūtās vērtības un to sadalījumu purvu profilos ir ietekmējuši vairāki faktori, kā pētīto purvu ģeogrāfiskais izvietojums, to veidošanās raksturs

un iespējamo elementu pieplūdes avotu atšķirības (Silamiķele, 2015). Sastādītās galveno komponentu matricas pētītajiem ķīmiskajiem elementiem, ņemot vērā vairākus mainīgos, ļauj labāk izprast, kādi procesi – dabiski vai antropogēni – ir ietekmējuši elementu akumulāciju purvu profilos un kūdras humīnskābēs.

Veiktā komponentanalīze (skat. 3.25. att.) parāda, ka metālu akumulācijai kūdras veidošanās procesos būtiska loma ir dziļumam, oglekļa, sēra un karboksilgrupu saturam, turpretī, S daudzumam humusvielās novērota sakarība ar Zn koncentrācijām kūdrā un humusvielās. Ķīmisko elementu, kā As, Ni, Ca, Fe, Cu, Cr, Mn akumulācijas procesu norisi raksturo izteikta līdzība.

Tādu faktoru, kā dziļums, elementsastāvs, ķīmisko elementu koncentrāciju izvietojums koordinātu plaknē statistiski būtisks ir ar 1., 2. un 3. asi ( $p = 0,001$ ), kas kopumā izskaidro 58,51% no kopējās dispersijas. Ar 1. asi, kas izskaidro 30,22% no faktoru kopējās dispersijas, ir konstatēta būtiska ( $r > 0,50$ ) pozitīva sakarība starp ūdeņraža ( $r = 0,51$ ) un cinka ( $r = 0,53$ ) un K saturu kūdrā ( $r = 0,6$ ). Turpretī negatīva sakarība ir starp dziļumu ( $r = -0,79$ ), oglekļa daudzumu ( $r = -0,48$ ), slāpekļa daudzumu ( $r = -0,88$ ), karboksilgrupu daudzumu ( $r = -0,69$ ), Fe koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,84$ ) un HV ( $r = -0,67$ ), Mn koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,73$ ), Cu saturu kūdrā ( $r = -0,87$ ) un humusvielās ( $r = -0,75$ ), Ca koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,86$ ), Cr koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,53$ ), Ni koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,91$ ), As saturu kūdrā ( $r = -0,69$ ).

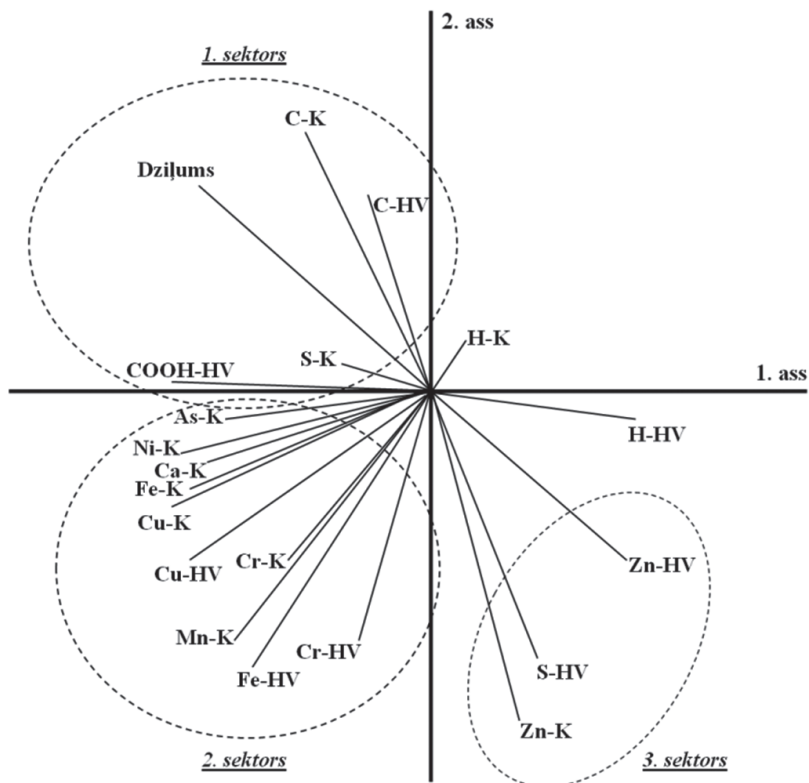
Komponentanalīzes grafikā 2. ass izskaidro 16,76% no kūdras un humusvielu paraugu raksturojošo lielumu dispersijas. Šajā gadījumā konstatēta pozitīva sakarība ar dziļumu ( $r = 0,51$ ), oglekļa daudzumu kūdrā ( $r = 0,62$ ), savukārt, negatīva sakarība ir ar N daudzumu humusvielās ( $r = -0,61$ ), S saturu humusvielās ( $r = -0,59$ ), Fe koncentrāciju HV ( $r = -0,58$ ), Mn koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,52$ ) un humusvielās ( $r = -0,70$ ), Zn saturu kūdrā ( $r = -0,78$ ), Pb koncentrāciju kūdrā ( $r = -0,72$ ), Cr koncentrāciju humusvielās ( $r = -0,57$ ), As saturu humusvielās ( $r = -0,69$ ).

Turpretī ar 3. asi, kas izskaidro 11,53% no kūdras un HV raksturojošo faktoru dispersijas, ir konstatēta būtiska negatīva korelācija ar C humusvielās ( $r = -0,67$ ), H daudzumu humusvielās ( $r = -0,46$ ), Ca daudzumu humusvielās ( $r = -0,57$ ), K daudzumu humusvielās ( $r = -0,56$ ). Savukārt, pozitīvas būtiskas korelācijas tika noteiktas ar H saturu kūdrā ( $r = 0,59$ ), O daudzumu humusvielās ( $r = 0,72$ ), un Ni koncentrāciju humusvielās ( $r = 0,66$ ).

1. sektorā grupējas kūdras un to humusvielu sastāva un tā mainību raksturojošie parametri, ietverot kūdras (humusvielu) dziļumu purvu profilos, C saturu kūdrā un humusvielās, COOH saturu humusvielu sastāvā, kā arī S saturu kūdrā, kas parāda elementsastāva lielo nozīmi kūdrā un tās humusvielās, kas dominējoši nosaka spēju saistīt metālus.

2. sektorā izvietojas metālu (arī nemetāla As) koncentrāciju mainība gan kūdrā, gan humusvielās, turklāt, aprakstītajā sektorā izvietojas gan dabiskas izcelsmes elementu, piemēram, Ca, Fe, gan antropogēnas izcelsmes, kā Ni, Cu, mainības raksturs kūdrā un HV, tomēr elementu mainības saistība 2. sektorā pamatā ir saistāma ar antropogēnas izcelsmes elementu mainību. 3. sektorā izdalās Zn koncentrāciju mainība gan kūdrā, gan humusvielās, ko acīmredzami ietekmē S koncentrāciju izplatība humusvielu sastāvā.

Komponentanalīzē starp elementsastāvu, dziļumu un ķīmiskajiem elementiem pētīto purvu kūdras humusvielās, iezīmējas divi sektori. 1. sektorā iezīmējas savstarpēji korelējoši ķīmiskie elementi, kā Mn, S, As, Pb, Zn un 2. sektorā iezīmējās saistība starp dabiskas

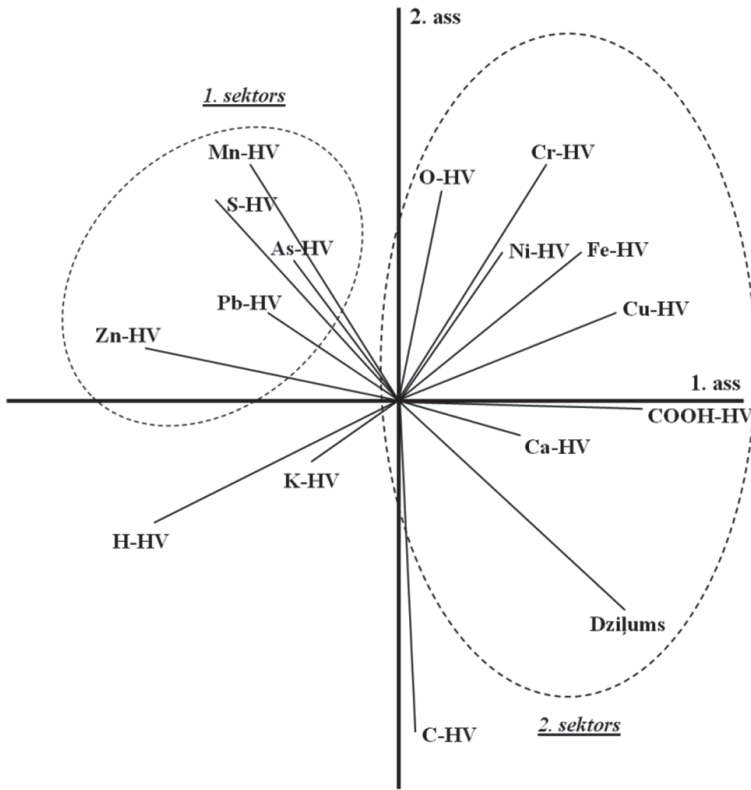


3.25. attēls. Dižpurva, Dzelves un Eipura purvu kūdras (K) un to humusvielu (HV) elementsastāva (C, S, H), COOH, dziļuma un ķīmisko elementu koncentrācijas ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) izvietojums ar komponentanalīzi nodalītajās asīs

izcelsmes ķīmiskajiem elementiem, kā Cr, Ni, Fe, Cu, Ca, dziļumu, karboksilgrupu, skābekļa daudzumu humusvielu sastāvā (skat. 3.26. att.).

Tāpat kā iepriekšējā analizē, faktoru izvietojums koordinātu plaknē statistiski būtisks ir ar 1., 2. un 3. asi ( $p = 0,001$ ), kas kopumā izskaidro 59,1% no kopējās dispersijas. Ar 1. asi, kas izskaidro 23,47% no faktoru kopējās dispersijas, ir konstatēta būtiska pozitīva sakarība ar dziļumu ( $r = 0,71$ ), COOH koncentrāciju ( $r = 0,74$ ), Fe koncentrāciju ( $r = 0,55$ ), Cu saturu ( $r = 0,71$ ). Savukārt, negatīva sakarība tika novērota ar H saturu ( $r = -0,68$ ), S daudzumu ( $r = -0,49$ ) un Zn saturu ( $r = -0,65$ ).

Komponentanalīzes grafikā 2. ass izskaidro 19,78% no HV paraugu raksturojošo lielum dispersijas. Šajā gadījumā konstatēta pozitīva sakarība ar O saturu ( $r = 0,68$ ), Mn koncentrāciju ( $r = 0,53$ ), Cr ( $r = 0,75$ ) un Ni ( $r = 0,48$ ) saturu. Negatīva sakarība tika noteikta ar dziļumu ( $r = -0,52$ ), kā arī ar C daudzumu ( $r = -0,75$ ). Turklāt, ar 3. asi, kas izskaidro 15,85% no humusvielu raksturojošo faktoru dispersijas, ir konstatēta būtiska pozitīva



3.26. attēls. Dižpurva, Dzelves un Eipura purvu kūdras humusvielu (HV) elementsastāva (C, S, H), COOH, dziļuma un ķīmisko elementu koncentrācijas ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) izvietojums ar komponentanāli nodalītajās asīs

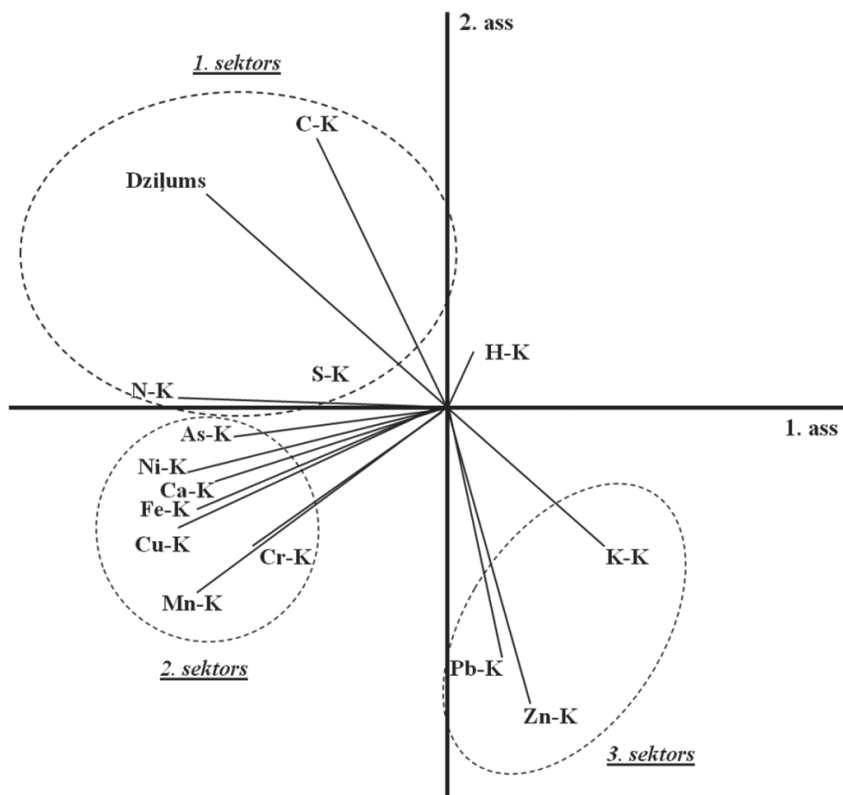
korelācija ar Fe saturu ( $r = 0,57$ ), Ca ( $r = 0,69$ ) un K ( $r = 0,57$ ) koncentrāciju. Savukārt, statistiski būtiska negatīva korelācija tika novērota ar O daudzumu HV ( $r = -0,52$ ).

1. sektorā raksturīga ķīmisko elementu, kā S, Zn, As, Mn, Pb, saturs variabilitāte kūdras humusvielās, kur elementu mainības saistība analizējamā sektorā, galvenokārt, ir saistāma ar antropogēnas izcelsmes elementu saturs mainību. Savukārt, 2. sektorā grupējas kūdras humusvielu sastāva un pamatīpašību raksturlielumi, kā dziļums, skābekļa saturs un karboksilgrupu daudzums, kas atbildīgi par HV uzbūves veidošanās procesiem. Kā jau iepriekš tika pieminēts, ka noteicošais faktors metālu akumulācijai humusvielās ir to sastāvā esošajām karboksilgrupām, tad 2. sektorā, bez HV sastāva pamatelementiem, tika konstatēta arī metālu, kā Cu, Cr, Ca, Ni, Fe, akumulācijas procesu klātbūtne humusvielu saturā. Sakarību starp dziļumu un ķīmisko elementu izkliedi pētīto purvu kūdrā, var izskaidrot ar metālu atrašanās formu un kustīgumu kūdras profilā. Turklāt, ar 1. asi netika konstatēta būtiska sakarība ar oglekļa daudzumu un K saturu HV sastāvā, un ar 3. asi – ūdeņraža koncentrāciju.

Pētīto purvu kūdras aprakstošo parametru komponentanalīzē iezīmējas trīs sektori, atsevišķi izdalot kūdras sastāva veidojošos pamatelementus un ķīmisko elementu (Ni, Ca, Fe, Cu, Mn, Cr, As, K, Zn, Pb) akumulācijas procesu klātbūtni pētīto purvu kūdrā (skat. 3.27. att.).

Raksturojošo parametru izvietojums koordinātu plaknē statistiski būtisks ir ar 1. un 2. asi ( $p = 0,001$ ), kas kopumā izskaidro 63,89% no kopējās dispersijas. Ar 1. asi, kas izskaidro 45,95% no faktoru kopējās dispersijas, ir konstatēta būtiska pozitīva sakarība ar K daudzumu ( $r = 0,60$ ), savukārt, negatīva korelācija tika noteikta ar dziļumu ( $r = -0,81$ ), C daudzumu ( $r = -0,50$ ), N saturu ( $r = -0,91$ ), Fe ( $r = -0,86$ ), Mn ( $r = -0,76$ ), Cu ( $r = -0,86$ ), Ca ( $r = -0,86$ ), Cr ( $r = -0,56$ ), Ni ( $r = -0,93$ ) un As koncentrāciju ( $r = -0,75$ ).

Komponentanalīzes grafikā 2. ass izskaidro 19,95% no pētīto purvu kūdras raksturojošo lielumu dispersijas. Statistiski būtiska pozitīva sakarība tika noteikta ar dziļumu ( $r = 0,50$ ) un oglekļa saturu ( $r = 0,66$ ), bet negatīva korelācija ar mangāna saturu ( $r = -0,55$ ), cinka ( $r = -0,84$ ) un svina ( $r = -0,74$ ) koncentrāciju kūdrā.



3.27. attēls. Dižpurva, Dzelves un Eipura purvu kūdras (K) elementsastāva (C, S, H), COOH, dziļuma un ķīmisko elementu koncentrācijas ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) izvietojums ar komponentanalīzi nodalītajās asīs

1. sektorā izdalās kūdras pamatsastāvu veidojošie elementi, kā N un C daudzums kūdrā, dziļums, kā arī S saturs. Turpretī, 2. sektorā, acīmredzami, grupējas dabiskas izcelsmes elementi, kā Ni, Ca, Fe, Cu, Mn, Cr, un ir novērojama arī antropogēnas izcelsmes elementa As akumulācija kūdrā. 3. sektorā novērojama dabiskas izcelsmes elementu Zn un K saistība ar antropogēnas izcelsmes elementa Pb saturu kūdras sastāvā, turklāt ar abām asīm nav būtiskas saistības ar H daudzumu pētīto kūdras sastāvā.

Pāru korelācijas analizē starp ķīmiskajiem elementiem pētīto purvu HS (skat. 3.28. att.), elementu plejādes tika sagrupētas pēc korelācijas koeficienta  $R^2$  lieluma, tika sastādītas deviņas korelācijas matricas, izdalot atšķirīgas elementu akumulācijas zonas.

Pāru korelācijas analizē starp ķīmisko elementu koncentrācijām Eipura, Dzelves un Dižpurva kūdras HS, kas izdalītas no dažādiem kūdras slāņiem, var izdalīt elementu grupas, kuru pāru korelācijas ir būtiskas ( $p > 0,05$ ), ciešas ( $p > 0,01$ ) un ir elementu grupas, kuru attiecības ir negatīvas (skat. 3.28. att.).

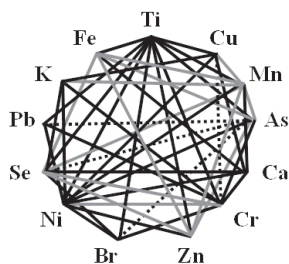
Kā redzams 3.28. attēlā, svins veido samērā ciešu korelāciju ar arsēnu ( $p > 0,05$ ) humīnskābēs, kas izdalītas no augšējiem Eipura purva kūdras slāņiem, turklāt, arsēns diezgan labi korelē ar selēnu un bromu, bet varš ar hromu. Ciešas un statistiski nozīmīgas pāru korelācijas ( $p > 0,01$ ) starp elementiem Eipura purva humīnskābēs virsējos kūdras slāņos tika konstatētas elementu pāriem, kā Fe-As, Fe-Mn, Fe-Zn, Fe-Se, As-Mn, As-Zn, Cu-Mn, Mn-Zn, Mn-Se, Cr-Ni, Cr-Se, Zn-Se.

Apskatīto elementu savstarpējās korelācijas raksturs HS, kas izdalītas no Eipura purva vidējiem kūdras slāņiem, parāda, ka būtiskas korelācijas ( $p > 0,05$ ) tiek novērotas starp elementu pāriem, kā Fe-Cu, Pb-Cr, Pb-Se, As-Ti, Cr-Ni, Ni-Ti, Ni-Se. Savukārt, visciešākās korelācijas ( $p > 0,01$ ) novērojamas starp dabiskas izcelsmes elementu pāriem, kā Fe-Ca, K-Zn un antropogēnas izcelsmes elementu pāriem As-Ni, Mn-Br, Cr-Ti, Cr-Se, Ti-Se. Dažu ķīmisko elementu izcelsmes avoti Eipura purva HS, kas izdalītas no vidēji dziļiem kūdras slāņiem, var būt gan dabiski, gan antropogēni, piemēram kā As, Cu, Cr, Ca, Ti, Zn, Br, kas novērojams šo elementu savstarpējā korelācijā.

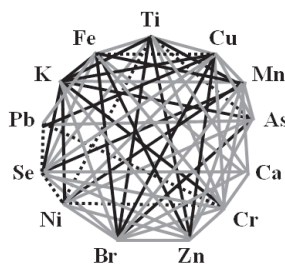
Humīnskābēs, kas izdalītas no apakšējiem Eipura purva kūdras slāņiem, arsēns diezgan cieši korelē ar mangānu ( $p > 0,05$ ), hroms samērā cieši saistās ar cinku, bet kālijs veido būtisku korelāciju ar titānu. Statistiski būtiskas pāru korelācijas ( $p > 0,01$ ) starp ķīmiskajiem elementiem Eipura purva HS, kas izdalītas no apakšējiem kūdras slāņiem, tika novērotas tādiem dabiskas izcelsmes elementu pāriem, kā Fe-K, Fe-Zn, Cu-K, K-Zn un antropogēnas izcelsmes elementu pāriem Pb-Cr, Pb-Ni, Cr-Ti, Ti-Se, u.c. Visos apskatītajos Eipura purva dziļuma slāņos, pozitīvu korelāciju pārus HS veido Cu-Cr, Mn-Zn, turklāt, elementu pāru attiecības, kā Pb-As, As-Br, no pozitīvām augšējos kūdras slāņos kļūst negatīvi korelējošas vidēji dziļos slāņos, savukārt, apakšējos kūdras slāņos būtiskas šo elementu asociācijas netika konstatētas. Pozitīva attiecība starp Cr-Zn, K-Ti, Fe-Ni, Pb-Mn, Cu-K tika konstatēta tikai apakšējos kūdras slāņos, bet augšējos un vidējos slāņos statistiski nozīmīga korelācija netika novērota.

Elementu pāru korelācijas analizē Dzelves purva HS dažādās dziļuma zonās (skat. 3.28. att.) Fe, As, Cu un Mn ir dominējoši elementi, kas veido plašu statistiski nozīmīgu korelāciju tīklu gan ar dabiskas, gan antropogēnas izcelsmes elementiem visos pētītajos līmeņos. Būtiskas korelācijas ( $p > 0,01$ ) starp elementu pāriem humīnskābēs, kas izdalītas no virsējiem kūdras slāņiem, tika konstatētas Fe-As, Fe-Cr, As-Mn, Ti-Se, Ni-Se.

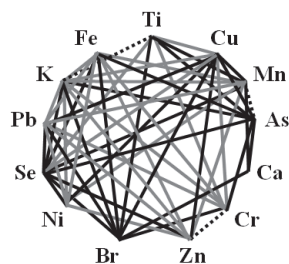
## Viršējie kūdras slāņi



## Vidēji dziļie kūdras slāņi

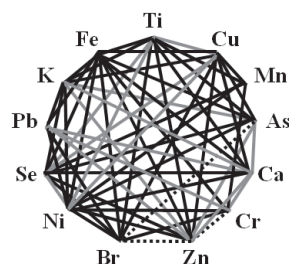
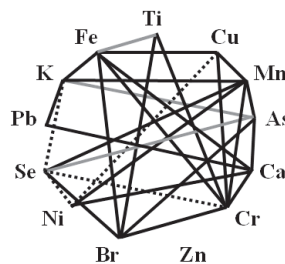
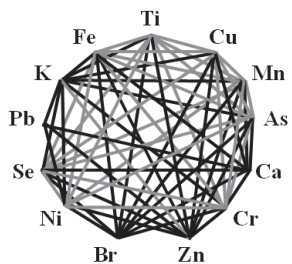


## Apakšējie kūdras slāņi



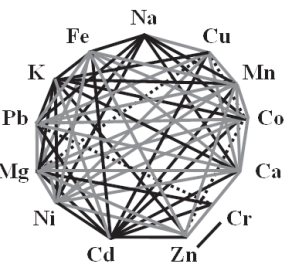
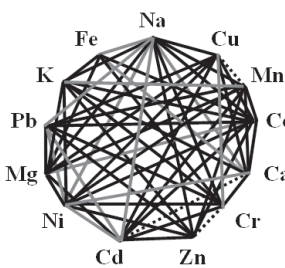
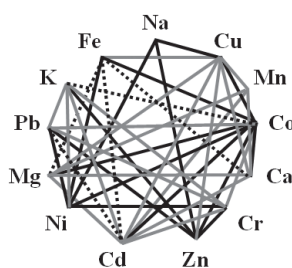
## a) Eipura purva HS

(viršējie kūdras slāņi līdz 230 cm dziļumam, vidēji dziļie kūdras griezuma slāņi 230–358 cm dziļumā, apakšējie kūdras slāņi 358–462 cm dziļumā)



## b) Dzelves purva HS

(viršējie kūdras slāņi līdz 100 cm dziļumam, vidēji dziļie kūdras griezuma slāņi 100–125 cm dziļumā, apakšējie kūdras slāņi 250–350 cm dziļumā)



## c) Dižpurva HS

(viršējie kūdras slāņi līdz 210 cm dziļumam, vidēji dziļie kūdras griezuma slāņi 210–280 cm dziļumā, apakšējie kūdras slāņi 280–430 cm dziļumā)

- Korelācija ir būtiska pie 0,01 līmeņa
- ..... Korelācija ir būtiska pie 0,05 līmeņa
- Negatīva korelācija

3.28. attēls. Pāru korelācijas starp elementiem Eipura, Dzelves un Dižpurva kūdras HS atšķirīgos dziļuma slāņos



Acīmredzamas pāru sakarības pie korelācijas būtiskuma līmeņa  $p > 0,01$  tika novērotas starp elementiem atkarībā no to izcelsmes, izceļot dabiskās izcelsmes elementu pārus Fe-Cu, K-Zn, Ca-K, Ca-Zn. Ciešas pāru korelācijas tika konstatētas arī starp 9 antropogēnas izcelsmes elementu pāriem, kā As-Ti, As-Cr, Cr-Ni, Ti-Se, Cr-Se, As-Br, Pb-Cr, Cr-Ti, As-Se, tādējādi saistot šo elementu izkliedi un savstarpējās sakarības ar industriālās darbības sekām. Jāatzīmē, ka vidējos Dzelves purva kūdras slāņos, elementi savstarpēji neveido plašas pāru asociācijas, kā tas bija novērots Eipura purva HS, kas liek secināt par atšķirīgiem elementu akumulācijas ietekmējošiem faktoriem Dzelves purva vidusdaļā.

Apskatot pāru korelācijas Dižpurva HS (skat. 3.28. att.), kas izdalītas no augšējiem kūdras slāņiem, var novērot nozīmīgas kopsakarības, ko veido elementi, kā Fe, Cu, Cd, Mg, Cr. Statistiski nozīmīgas pāru korelācijas ( $p > 0,05$ ) starp elementu pāriem Dižpurva HS, kas izdalītas no viršējiem kūdras slāņiem, tika novērotas elementu pāriem, kā Mg-Fe, K-Co, Ca-Fe, Fe-Cd, Cd-Pb. Ķīmisko elementu korelācijas raksturs HS no apskatītā purva vidējiem kūdras slāņiem parāda izteikti ciešas korelācijas ( $p > 0,01$ ) starp elementu pāriem, kā Na-Ca, Pb-Cd, Cr-Cu, Ni-Pb, K-Mn. Acīmredzamas sakarības starp elementu koncentrācijām vidēji dziļos kūdras slāņos ( $p > 0,05$ ) konstatētas starp elementu pāriem Ca-Cd, Cr-Zn, Mn-Cu. Tādu ķīmisko elementu, kā niķelis, mangāns, cinks, varš un arsēns, izcelsmes avoti Dižpurva HS vidēji dziļos kūdras slāņos, var būt gan dabiski, gan antropogēni, ko iezīmē šo elementu savstarpējā kopsakarība.

Huminskābēs, kas izdalītas no apakšējiem Dižpurva kūdras slāņiem, magnijs diezgan cieši korelē ar varu ( $p > 0,05$ ), hroms cieši saistās ar svinu, bet kobalts veido būtisku sakarību ar varu un cinku. Statistiski būtiskas pāru korelācijas ( $p > 0,01$ ) starp elementiem Dižpurva HS apakšējos kūdras slāņos tika novērotas dabiskas izcelsmes elementu pāriem, kā Ca-Cu, Ca-Fe, Na-Cu, Cu-Zn, Fe-Zn un antropogēnas izcelsmes elementu pāriem Co-Ni, Co-Pb, Ni-Pb. Izdalītajās Dižpurva dziļuma zonās nozīmīgas pāru korelācijas HS savstarpēji veido Mn-Cu, Ca-Fe, tajā pašā laikā jāatzīmē, ka elementu pāru attiecības, kā Mg-Fe un K-Co, no pozitīvām augšējos slāņos kļūst negatīvi korelējošas vidējos slāņos. Pozitīva attiecība starp elementu pāriem Co-Cu, Co-Zn un Na-Cu konstatēta tikai apakšējos kūdras slāņos, bet augšējos un vidējos slāņos statistiski nozīmīga korelācija netika konstatēta.

Korelācijas analīze starp ķīmiskajiem elementiem Eipura, Dzelves un Dižpurva kūdras HS atšķirīgos dziļuma slāņos iezīmē būtiskas atšķirības dabiskās un antropogēnās akumulācijas zonās. Ķīmisko elementu absolūtās vērtības, kas noteiktas pētīto purvu HS, ir līdzīgas ar iegūtajām koncentrācijām citās valstīs, kā Beļģijā, Zviedrijā, kas parāda lokālās īpatnības, ietekmējot arī elementu akumulācijas procesus (Jensen, 1997).

Veiktā pāru korelācijas analīze ļauj novērtēt ķīmisko elementu savstarpējo attiecību mainību pētīto purvu HS un atkarībā no analizētā ķīmiskā elementa akumulācijas vietas, var izdalīt viršējos kūdras slāņus, vidēji dziļus un apakšējos kūdras slāņus. Faktori, kā pētīto purvu ģeogrāfiskais novietojums, purvu veidošanās rakstura īpatnības un iespējamo elementu pieplūdes avotu atšķirības ir būtiski attiecībā uz ķīmisko elementu saturu un to izkliedi pētīto purvu kūdras HS.



### 3.5. Humīnskābju – metālu kompleksu raksturojums

Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma (FTIR) spektrometrija raksturo daudzu nozīmīgu funkcionālo grupu klātbūtni HS molekulā, kā metilēngrupas, karboksilgrupas, hidroksilgrupas. Lai pētītu humīnskābju sastāvā esošo saišu mainību, veidojot kompleksus ar metālu joniem, HS paraugiem, kas izdalīti no Eipura purva kūdras, tika pievienots divvērtīgais vara nitrāts ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) un trīsvērtīgais hroma hlorīds ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), savukārt, ar sēra un slāpekli saturošām funkcionālām grupām modificētām humusvielām – hroma hlorīds.

Nozīmīgākie maksimumi pētītajām kūdras HS un to metālu veidotajiem kompleksiem ir FTIR spektra daļā  $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (skat. 3.29.–3.31. att.), kas norāda uz aromātiskās C-H saites valences svārstībām un ar ūdeņraža saitēm saistītu OH grupu un brīvo OH grupu klātbūtni. Savukārt, FTIR spektri ar sililatvasinājumiem (APTES, MPTMS, GPT, AEAT) modificētām humusvielām, kā arī ar sintezētajām HV uzrāda maksimālo absorbcijas joslu spektra daļā  $3450\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  un  $3475\text{--}3325\text{ cm}^{-1}$ , kas liecina par OH grupu klātbūtni (skat. 3.32.–3.36. att.).

Sorbcija pie viļņu garuma  $2900\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  kūdras HV un pie  $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  sintezētajām HV un to hroma veidotajiem kompleksiem raksturo alifātisku C-H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  grupu valences svārstības.

Ar S un N saturošām funkcionālajām grupām modificētām HV un to Cr(III) jonu veidotajiem kompleksiem novērojama absorbcijas josla spektra apgabalā  $1720$  un  $1680\text{ cm}^{-1}$ , norādot uz karbonskābju C=O valences svārstībām.

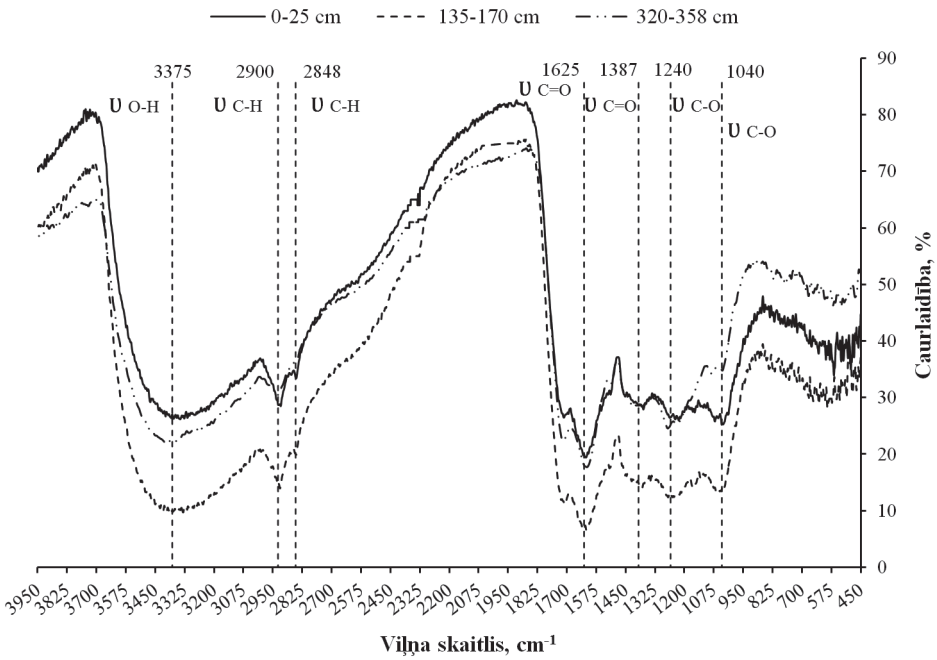
C=O dubultsaišu deformācijas svārstības cikliskos un acikliskos savienojumos, ketonos un hinonos ( $1640\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ ) raksturīgas gan izejas kūdras HV, gan sintezētu HV un to metālu kompleksu uzņemtajiem spektriem.

Kūdras HV un sintezēto HV, un to metālu veidotajiem kompleksiem ir novērojama sorbcijas līnija pie  $1390\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$  un  $1387\text{ cm}^{-1}$ , uzrādot karbonskābju sāļu C=O deformācijas svārstības.

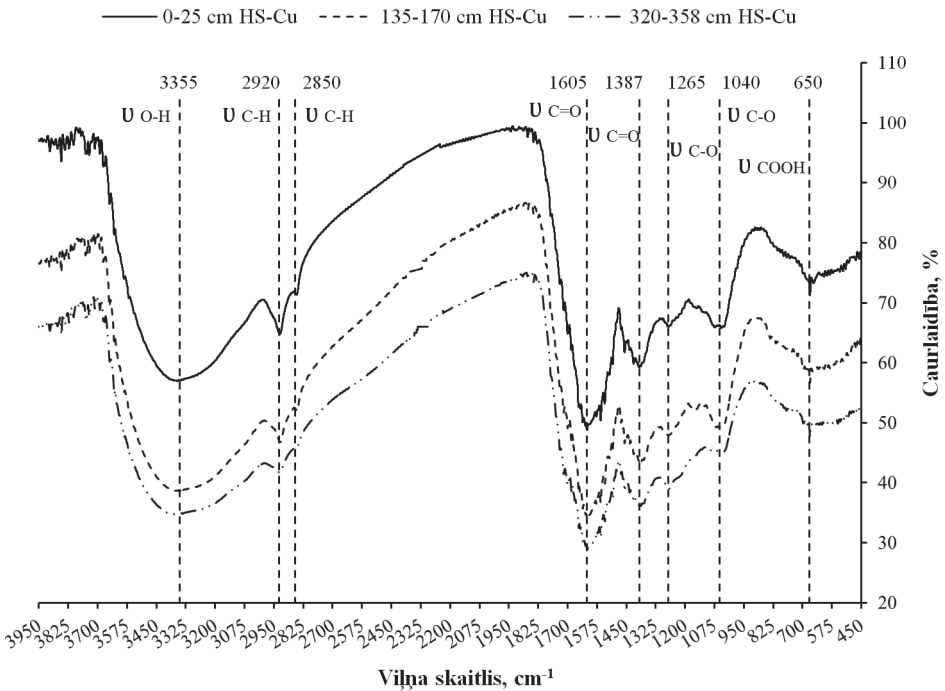
Pie viļņu garumiem  $1265\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$  (kūdras HV) un  $1260\text{--}1125\text{ cm}^{-1}$  (rūpnieciski ražotām TEHUM HV un sintezēto HV-Me veidotajiem kompleksiem) novērojama absorbcijas josla ar C-O esteru, ēteru un fenolu valences svārstībām.

Kūdras humusvielām un HV-Me veidotajiem kompleksiem, kā arī ar sililatvasinājumiem modificētām HV tika novērota sorbcija pie  $1040\text{ cm}^{-1}$ , kas raksturīga C-O spirtu un polisaharīdu valences svārstībām, savukārt, HV-Me veidotajiem kompleksiem pie viļņu garuma  $650\text{ cm}^{-1}$  raksturīgas karboksilgrupu deformācijas svārstības.

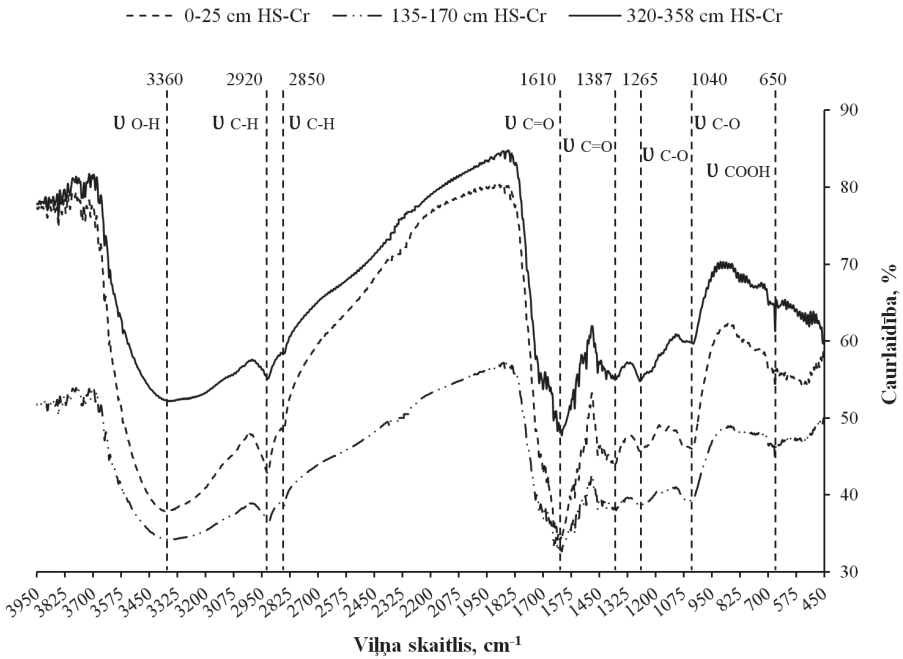
Uzņemtie pētīto HV FTIR spektri ir diezgan atšķirīgi, ietekmējot sorbcijas intensitāti, ko izskaidro dažāda funkcionālo grupu sastāvs kūdras HV un modificētās HV. Redzamākās absorbcijas intensitātes atšķirības ir novērojamas ar rūpnieciskās izcelsmes TEHUM humusvielām un HV, kuras imobilizētas izmantojot rezorcīnu, paraformu, fenolu un tanīnu.



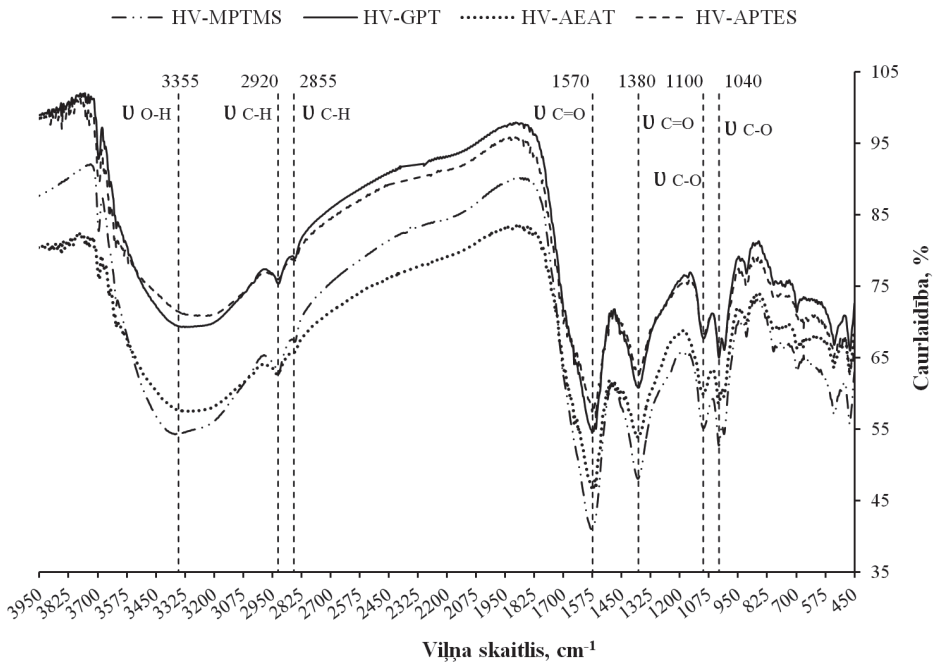
3.29. attēls. Infrasarkanie spektri tīrām Eipura purva humīnskābēm



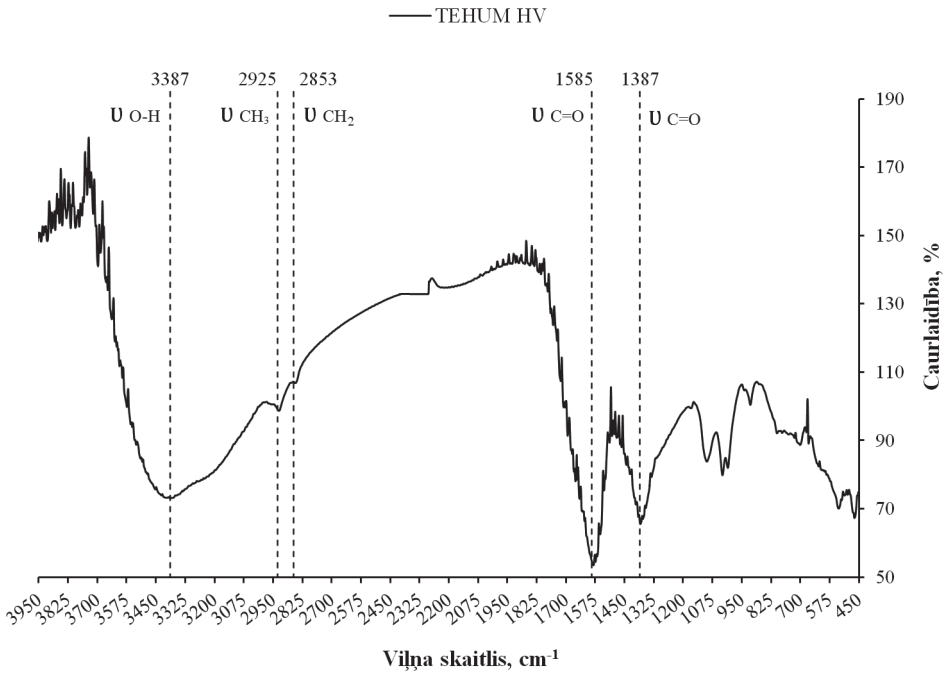
3.30. attēls. Infrasarkanie spektri Eipura purva humīnskābju un vara jonu veidotajiem kompleksiem



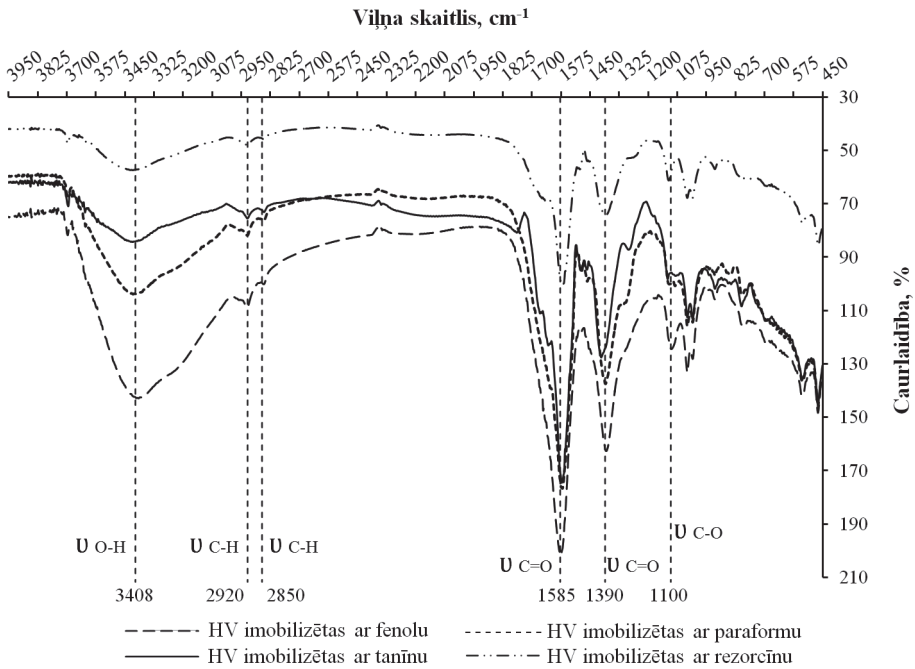
3.31. attēls. Infrasarkanie spektri Eipura purva huminskābju un hroma jonu veidotajiem kompleksiem



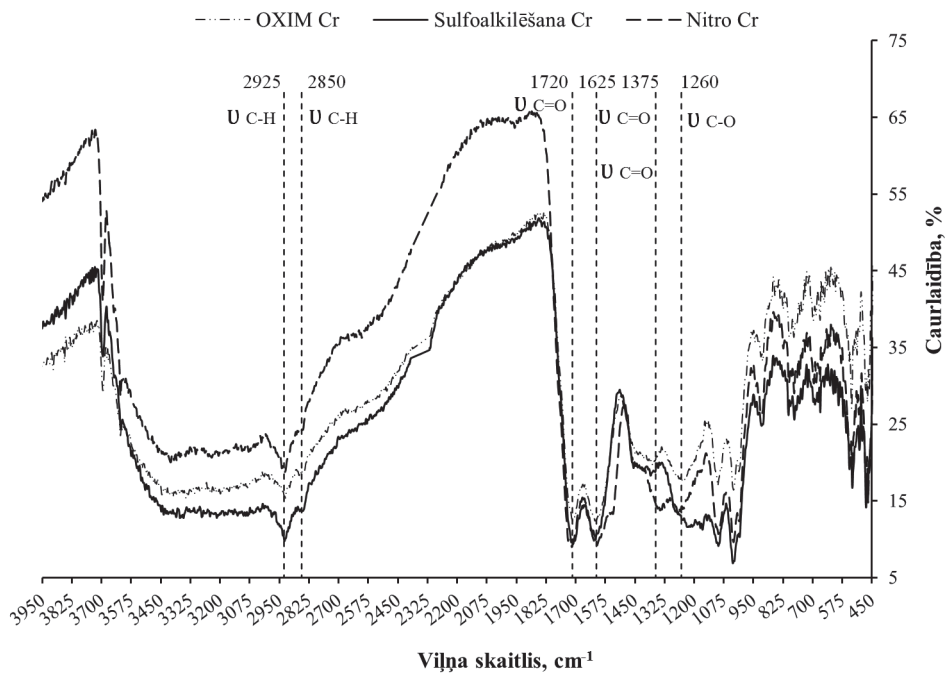
3.32. attēls. Infrasarkanie spektri modificētajām humusvielām



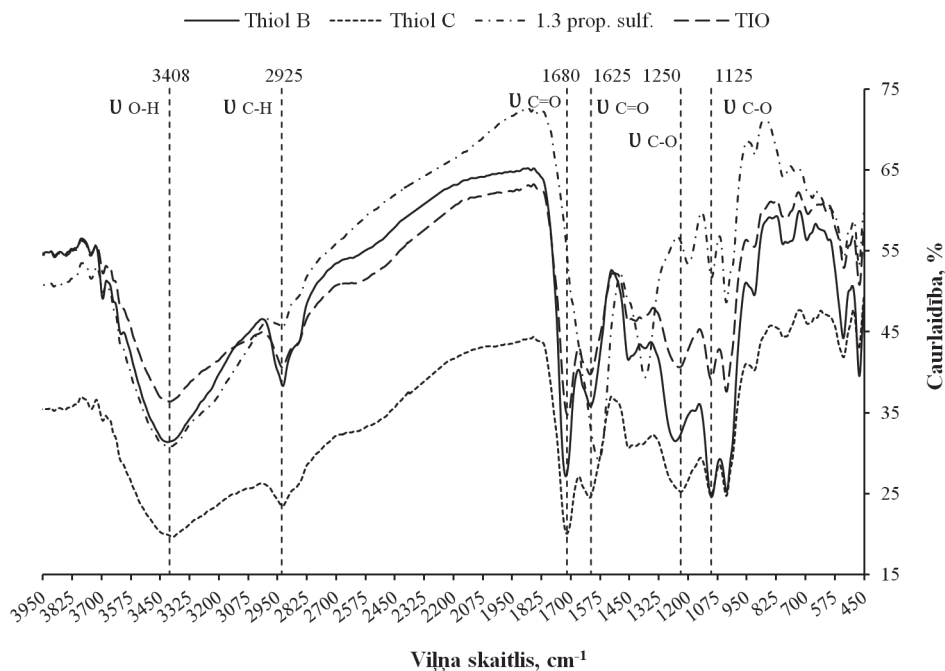
3.33. attēls. Infrasarkanie spektri rūpnieciskas izcelsmes TEHUM humusvielām



3.34. attēls. Infrasarkanie spektri imobilizētām humusvielām



3.35. attēls. Infrasarkanie spektri ar humusvielām, modificētām ar sēru un slāpekli saturošām funkcionālām grupām, un hroma jonu veidotajiem kompleksiem



3.36. attēls. Ar sēru saturošiem savienojumiem modificēto humusvielu atvasinājumu infrasarkanie spektri

Minēto saišu analīze uzrāda metālu jonu klātbūtni kompleksveidošanās un metālu saistīšanās procesā. COOH grupu un fenolu OH absorbcijas izmaiņas acimredzami parāda, ka tās ir atbildīgas par lielāko daļu no saistīto metālu daudzuma.

Analizējot Eipura purva 0–25 cm, 135–170 cm, 320–358 cm dziļumā esošos HS paraugus tika iegūti diezgan līdzīgi IS spektri, kur aktīvāk ar metālu joniem saistās HS molekulas sastāvā esošās karboksilgrupas, fenolu hidroksilgrupas, kā arī citas funkcionālās grupas. Infrasarkanās spektrometrijas spektrālajā analizē tika iegūta atziņa, ka gan trīsvērtīgā hroma joni, gan divvērtīgie vara joni spēj aktīvi veidot kompleksus ar HV, pateicoties augstām to kompleksveidošanās spējām.

### 3.6. Humīnskābju – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi

Metālu jonu un humīnskābju (HS) mijiedarbību nodrošina kovalento saišu veidošanās starp metālu joniem un HS sastāvā esošajām funkcionālajām grupām, ūdeņraža saišu veidošanās, kā arī elektrostātiskā mijiedarbība. Ar humīnskābju karboksilgrupām ( $-\text{COO}^-$ ), fenolu hidroksilgrupām, S un N saturošām funkcionālajām grupām mijiedarbības rezultātā tiek veidotas saites. Vispārīgi kompleksveidošanās reakciju var aprakstīt ar sekojošu vienādojumu (Tipping, 2002):



kur  $\text{Me}$  – kompleksveidotājs – metāla jons;

$\text{L}$  – ligands – HS molekula.

Reakcijas līdzsvars ir atkarīgs no vairākiem faktoriem, piemēram, humīnskābju koncentrācijas, pievienotā metāla savienojumu īpašībām, kā arī vides apstākļiem. Reakcijas līdzsvaru starp metālu joniem un vienu vai vairākiem ligandiem var aprakstīt, izmantojot kompleksā savienojuma veidošanās vai stabilitātes konstanti –  $K$ :

$$K = \frac{[\text{Me}_m\text{L}_n]}{[\text{Me}]^m [\text{L}]^n} \quad \{18\}$$

kur  $[\text{Me}]^m$  – metālu jonu (savienojumu koncentrācija);

$[\text{L}]^n$  – liganda (humusvielu) koncentrācija;

$[\text{Me}_m\text{L}_n]$  – veidotā kompleksā savienojuma koncentrācija.

Stabilitātes konstante ( $K$ ) ir raksturojošs lielums saišu veidošanās stiprumam, atkarībā no tās lieluma, kompleksais savienojums  $\text{Me}_m\text{L}_n$  ir stabilāks vai pretēji – nestabilāks.

Pētīto humīnskābju un metālu jonu kompleksveidošanās analīzei tika izmantota kompleksā nesaistīto (hidratēto)  $\text{Cu}^{2+}$  jonu koncentrācijas noteikšana, pielietojot jonoselektīvo elektrodu. Tika aprēķinātas kompleksveidošanās stabilitātes konstantes:



Veidotā kompleksa stabilitātes konstanti var aprēķināt:

$$K = \frac{\text{CuHS}}{[\text{Cu}] \cdot (\text{HS} - \text{CuHS})} \quad \{20\}$$

kur  $[\text{Cu}]$  – hidratēto  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrācija šķīdumā, savukārt,  $\text{CuHS}$  – molu skaits, kas ir saistīts kompleksos (Bresnahan et al., 1978).

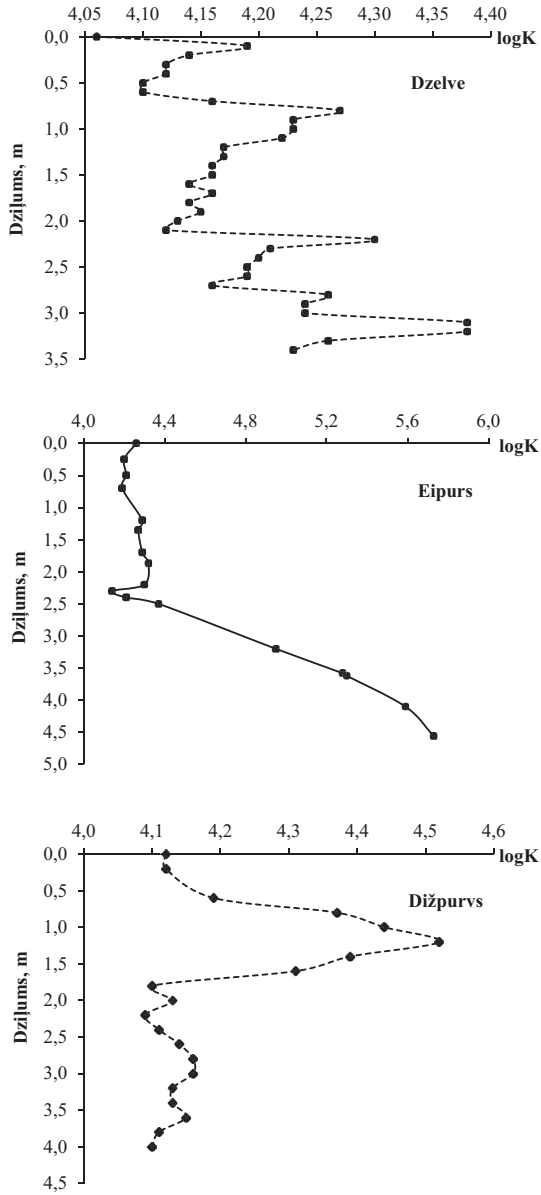
Izmantotais jonselektīvais elektrods tika kondicionēts, tā signāla stabilitāte pārbaudīta un  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrācijas tika noteiktas izmantojot kalibrēšanas grafiku.

Kompleksveidošanās – metālu jonu hidrolīze un metālu jonu saistīšanās ar HS pieaug, palielinoties pH vērtībām.  $\text{Cu}^{2+}$  hidrolizējoties veido nogulšņu veidā  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , kas vairs nav pieejams humīnskābēm. Fenolu hidroksilgrupas var iesaistīties kā konkurējošais ligands, sekmējot saišu veidošanu ar metāliem, ja hidrolīzes produkti nesaistās vai saistās ar HS ļoti vāji. Tā kā pH var būt nozīmīgs traucējošais faktors kompleksveidošanās izpētei, izmantotajiem paraugiem tika iestādīta pH vērtība – pH 6.

Pētītajiem purviem tika iegūtas stabilitātes konstantes vērtību amplitūdā no 4,06–5,73, kur  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar Dzelves purva HS svārstījās no 4,06–4,44; ar Eipura purva HS no 4,14–5,73; ar Dižpurva HS no 4,09–4,52 (skat. 3.37. att.).

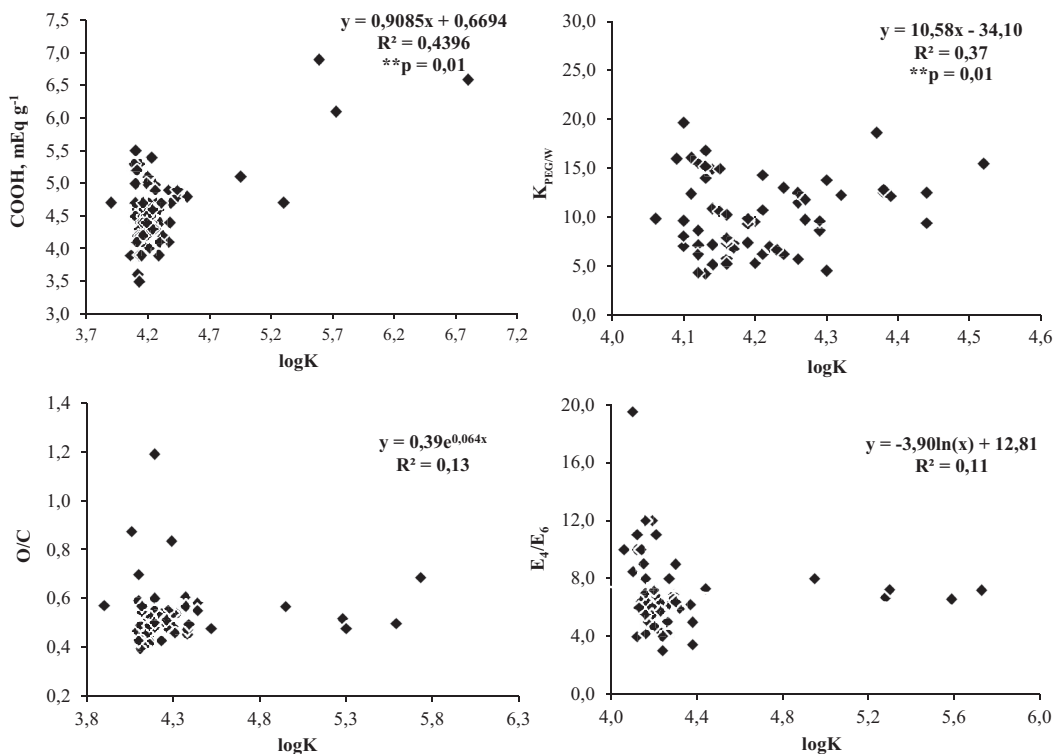
Augstākas kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ir novērojamas ar Eipura purva HS, sākot no dziļuma atzīmes 2,5 m, kas varētu būt izskaidrojams ar aktīvāku  $\text{Cu}^{2+}$  saistīšanos ar karboksilgrupām, kā arī zemāku aromātisko struktūru daudzumu (skat. 3.38. att.). Jo zemāks N saturošu ligandu apjoms HS molekulā, jo stabilitātes konstantes vērtība samazinās, kas novērojams Dzelves purva HS. Stabilitātes konstantes vērtības Dzelves purva profilā ir ļoti svārstīgas, jo būtisku savstarpējo kopsakarību ar stabilitātes konstanti parāda aromātisko struktūru daudzums ( $E_4/E_6$ ,  $K_{\text{PEG/W}}$ , O/C), ko apliecina augstā statistiskā kopsakarība, kad lielākā daļa HS molekulas hidrofilās daļas ir izveidojušas kompleksus ar metālu joniem (skat. 3.38. att.). Izmainoties HS molekulas struktūrai un polaritātei, kompleksveidošanās reakcijas ar  $\text{Cu}^{2+}$  joniem vairs neturpinās.  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar Dižpurva HS parāda, ka no minētajām HS īpašībām, būtisku nozīmi uzrāda karboksilgrupas, sākot no dziļuma atzīmes 0,8 m to koncentrācija ir daudz lielāka, nekā vidējās purva slāņos.

Salīdzinot stabilitātes konstantes ar pētīto purvu HS, izmantojot jonu selektīvo elektrodu, var secināt, ka HS atšķirīgo spēju veidot kompleksus ar metālu joniem, var izskaidrot ar augstāku karboksilgrupu koncentrāciju, kā arī zemāku alifātisko struktūru daudzumu. Lai novērtētu, kuras humīnskābju īpašības vai to kopums nosaka to atšķirīgo spēju veidot kompleksus ar metālu joniem, tika pētīta korelācija starp kompleksveidošanās stabilitātes konstanti un HS raksturojošām īpašībām. Galvenās atšķirības stabilitātes konstantēs ar Dzelves, Eipura un Dižpurva izdalītajām HS rada karboksilgrupu, aromātisko struktūru atšķirības, kā arī aromātisko struktūru kvantitatīvais daudzums HS (skat. 3.38. att.). Galvenā kompleksveidojošā grupa HS molekulā ir karboksilgrupas ( $R^2=0,439$ ), taču kompleksu stabilitātei liela nozīme ir aromātisko un alifātisko struktūru daudzumam HS molekulā. HS kompleksveidošanās spējas ietekmē to spēja veidot micelārus agregātus, kuros hidrofilā molekulas daļa, ietverot karboksilgrupas un fenolu hidroksilgrupas, aptver aromātiskās struktūras. Mijiedarbībā ar metālu joniem veidojas kompleksi ar HS molekulas hidrofilo daļu, līdz ar to aromātisko struktūru attiecība kļūst lielāka, mainoties HS molekulas lādiņam un īpašībām. Pētīto purvu HS kopējais hidrofobums ( $K_{\text{PEG/W}}$ ) uzrāda lielāku saistību attiecībā pret kompleksveidošanās stabilitātes konstanti (Klavins and Purmalis, 2010) (skat. 3.38. att.).



3.37. attēls. Vara ( $\text{Cu}^{2+}$ ) kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar Dzelves, Eipura un Dižpurva huminskābēm





3.38. attēls.  $\text{COOH}$ ,  $K_{\text{PEG/W}}$ ,  $\text{O/C}$  un  $E_4/E_6$  koncentrācijas atkarība no  $\log K$  pētīto purvu humīnskābēs

Korelācijas koeficienta ticamība tika noteikta pie būtiskuma  $p=0,05$  līmeņa. Korelācijas koeficienti tika iedalīti sekojoši – korelācija ir vāja, ja korelācijas koeficients ir no 0–0,33, korelācija ir vidēji augsta, ja korelācijas koeficients ir no 0,33–0,66 un korelācija ir augsta, ja korelācijas koeficients ir no 0,66–1.

HS molekulas sastāvā ietilpstošo funkcionālo grupu koncentrācijai ir būtiska nozīme, ko parāda kompleksveidošanās stabilitātes konstantes statistiskā kopsakarība ar funkcionālo grupu koncentrācijām, jo kompleksveidošanās reakcijās ar metālu joniem iesaistās HS funkcionālās grupas. Nozīmīga loma ir aromātisko struktūru daudzumam, jo tās izmaina molekulas polaritāti, kad lielākā daļa HS molekulas hidrofilās daļas ir izveidojušas kompleksus ar metālu joniem. Samērā neliela ietekme uz HS un metālu jonu kompleksveidošanos ir C, N un O daudzumam HS molekulā. Tomēr būtiskākais secinājums ir tāds, ka kūdras humīnskābju spēju veidot kompleksus ar metālu joniem nenosaka viena noteikta HS molekulas īpašība, bet gan vairāku īpašību kopums un iespējams, mijiedarbība.

Pāru korelācijas koeficienti ( $R^2$ ) starp HS īpašību raksturojošiem parametriem un  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantēm

HS raksturojošās īpašības	LogK
O/C	0,13
H/C	0,36*
N/C	0,35*
C,%	0,06
N,%	0,04
O,%	0,001
-COOH	0,439*
Fenolu OH-	0,36*
$K_{\text{PEG/AV}}$	0,37*
$E_4/E_6$	0,11
Kopējais skābums	0,10

\* – ja korelācija ir vidēji augsta (0,33–0,66) (Liepa, 1974)

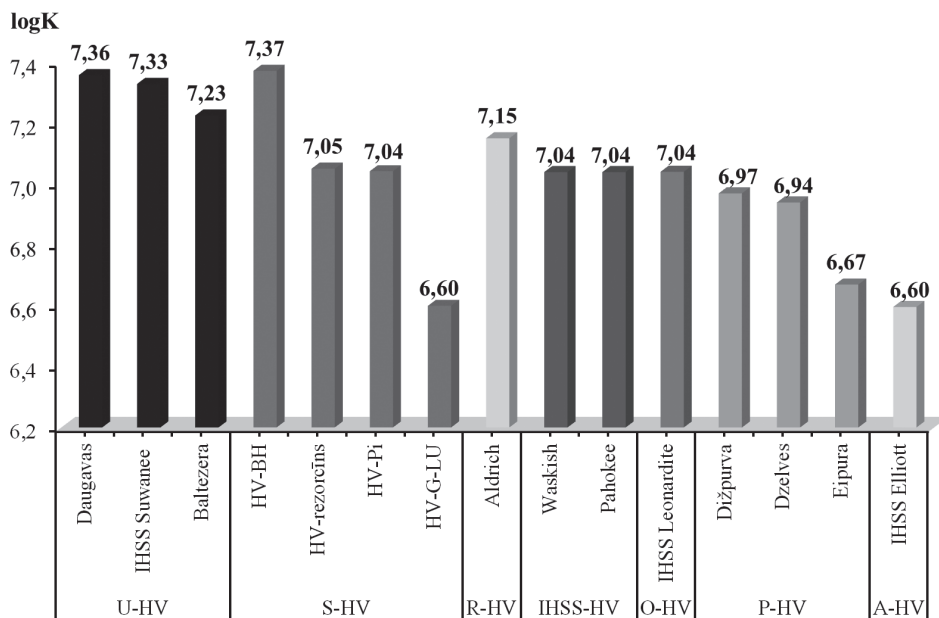
### 3.6.1. Dažādas izcelsmes humusvielu – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi

Atkarībā no humusvielu izcelsmes, tika iegūtas  $\text{Pb}^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantes logK (skat. 3.39. att.):

- ar ūdeņu izcelsmes (U-HV) – Daugavas, Baltežera, IHSS *Suwanee HV* no 7,23–7,36;
- ar modificētām HV (S-HV) – HV-G-LU, HV-rezorcīns, HV-Pi, HV-BH no 6,60–7,37;
- ar IHSS piedāvātajiem referenes humusvielu paraugiem (IHSS-HV) *Waskish, Pahokee* no 6,60–7,33;
- ar rūpnieciskas izcelsmes (R-HV) – *Aldrich HV* – 7,15;
- ar ogļu (O-HV) – *IHSS Leonardite HV* – 7,04;
- ar purvu (P-HV) – Dzelves, Eipura, Dižpurva kūdras HV logK vērtības no 6,67–6,97;
- ar augšņu (A-HV) – *IHSS Elliott HV* – 6,60.

Vispirms ir jāatzīmē tas, ka kūdras humusvielas raksturo zemākas kompleksveidošanās spējas ar metālu joniem, salīdzinot ar citas izcelsmes humusvielām, ko acīmredzot nosaka to izcelsme. Kūdras HV, kas izmantotas šajā pētījumā uzrāda zemākas kompleksveidošanās konstantes nekā referenes paraugu kūdras humīnskābes, kuras izdalītas no subtropu reģiona zāļu purvu kūdras (Humic substances, 2014). References HV paraugu sastāvā noteikts augsts karboksilgrupu saturs un zems alifātisko struktūru daudzums HV molekulā, ietekmējot kompleksveidošanās spējas saistīt svina jonus.

Augstākās kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar svinu tika konstatētas ūdeņu izcelsmes un modificētām HV. Tātad, humusvielu modificēšana paver iespējas ievērojami paaugstināt to spēju mijiedarboties ar metālu joniem. Funkcionālo grupu sastāvs upju



3.39. attēls. Svina kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar dažādas izcelsmes humusvielām

sedimentu HV ir atšķirīgs, salīdzinājumā, piemēram, ar rūpnieciski iegūtu HV sastāvu, kas nozīmē arī atšķirīgāku kompleksveidošanās raksturu starp humusvielām un metāliem. Augstais karboksilgrupu saturs ( $9,59 \text{ mEq g}^{-1}$ ) humusvielās, kas izdalītas no Suvani upes sedimentiem, izskaidro paaugstināto svina logK vērtību.

Modificētām humusvielām piemīt lielāka metālu saistīšanās spēja, ņemot vērā to, ka modificēšanas mērķis ir nodrošināt skābju funkcionālo grupu veidošanu, tādēļ, kompleksi, kas izveidojas ar metāliem, ir stabilāki, ko izskaidro iegūtās augstās stabilitātes konstantu vērtības ar svinu.

Augsto kompleksveidošanos ( $\log K=7,15$ ) spēju starp rūpnieciski ražotajām (Aldrich) humusvielām un svinu iespējams nosaka šo humusvielu avota (leonardīta) īpašības un augstā karboksilgrupu, hidroksilgrupu, karbonilgrupu koncentrācija tajā, tādēļ leonardīta humusvielām piemīt augsta katjonu apmaiņas kapacitāte. Galvenās funkcionālās grupas, kas atbild par  $\text{Pb}^{2+}$  saistīšanu ogļu izcelsmes (leonardīta) HV, ir skābekli saturošās funkcionālās grupas – karboksilgrupas un fenolu OH grupas, kas ir atbildīgas par metāla jonapmaiņas procesiem (Martyniuk and Więckowska, 2003).

Savukārt, atšķirīgās svina stabilitātes konstantes ar Dzelves, Eipura un Dižpurva kūdras HV izskaidro to nevienāda karboksilgrupu un aromātisko struktūru daudzums HV molekulā.  $\text{Pb}^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar Dižpurva HV parāda, ka no minētajām HV īpašībām, būtisku nozīmi uzrāda karboksilgrupu saturs ( $5 \text{ mEq g}^{-1}$ ).

Visvājākā kompleksveidošanās noteikta ar standarta HV paraugu, kas iegūts no augšnes (IHSS Elliott), kas saistīts ar to, ka tikai salīdzinoši neliela karboksilgrupu daļa

piedalās kompleksu veidošanā ar svinu, kur  $Pb^{2+}$  saistīšana notiek HV karboksilgrupu lādiņa neutralizācijas laikā. Iekšējās sfēras kompleksu veidošanās ir raksturīga svina jonu saistīšanās laikā ar HV, kas izdalītas no augsnes (Ghabbour et al., 2006).

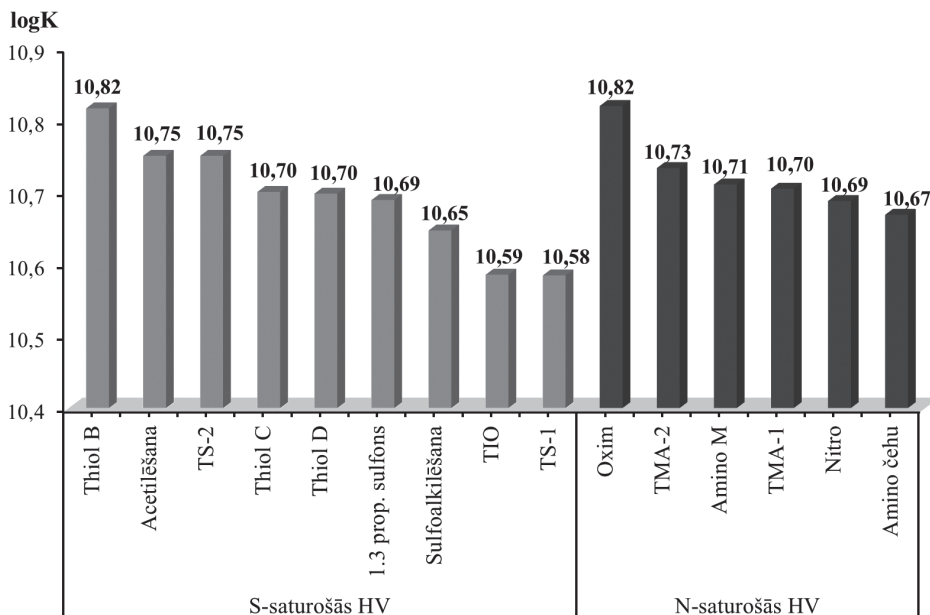
Galvenās atšķirības starp iegūtajām  $Pb^{2+}$  stabilitātes konstanšu vidējām vērtībām saistītas, pirmkārt, ar dažādajiem izcelsmes avotiem, no kuriem izdalītas humusvielas, kas parāda HV izcelsmes nozīmi attiecībā uz kompleksveidošanās procesu; otrkārt, modificējot humusvielas tiek iegūts produkts ar uzlabotām īpašībām, kas izskaidro augstās svina saistīšanas spējas. Salīdzinoši augstās svina stabilitātes konstanšu vidējās vērtības sakrīt ar citu pētījumu iegūtajiem datiem (Pinheiro et al., 1994, Bugarin et al., 1994), kas pierāda augstu izveidoto kompleksu stabilitāti starp humusvielām un  $Pb(II)$ .

### ***3.6.2. Modificētu humusvielu – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi***

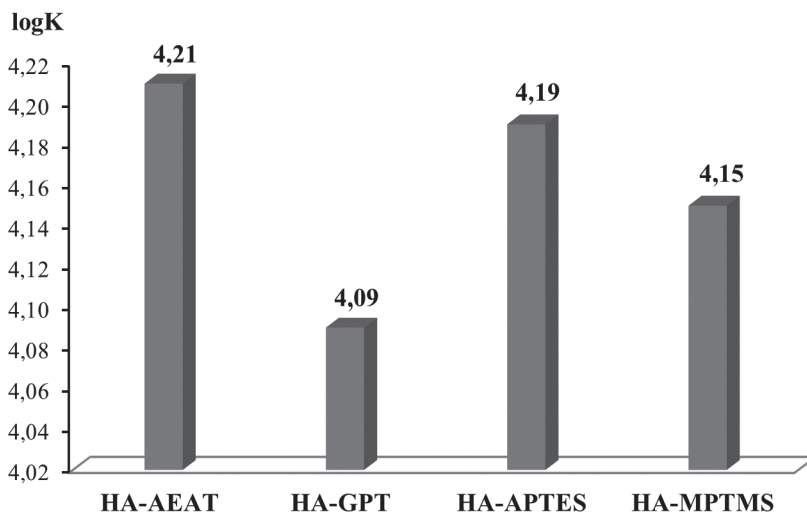
Nozīmīgākās katjonus saistošās grupas humusvielu sastāvā, ir karbonskābju joni ( $-COO^-$ ), pēc tam seko fenolgrupas un N-saturošās grupas, kas labāk saista “mīkstos” metālus, kā Ca, Cu, Hg, Cd, Mn, Al, Pb, savukārt, vismazākā koncentrācijā HV sastāvā ir S-saturošās grupas, kas ciešāk veido kompleksus ar elementiem, kā Hg un Ag (Tipping, 2002). Līdz ar to, lai paaugstinātu humusvielu spējas mijiedarboties ar metālu joniem, tika veikta to modificēšana, ievadot to struktūrā funkcionālās grupas, kuras spēj sekmēt kompleksveidošanos un veidoto kompleksu stabilitāti. Darbā tika noteiktas  $Ca^{2+}$  un  $Cu^{2+}$  kompleksveidošanās konstantes ar modificētajām HV (skat. 3.40., 3.41. att.).

Ar sēra un slāpekļa grupām modificētas HV uzrādīja līdzīgas spējas veidot kompleksus ar kalcija joniem (modificēšanas procedūra aprakstīta nod. Materiāli un metodes). Nedaudz labāk divvērtīgā kalcija jonu saista N-saturošās HV, kur vidējā  $Ca^{2+}$  stabilitātes konstantes vērtība sastāda 10,72, turpretī, ar S-saturošām grupām modificētām HV vidējā  $\log K$  vērtība atbilst 10,69.

Iegūtie rezultāti apliecina, ka humusvielu modifikācija paver iespējas ievērojami paaugstināt to kompleksveidošanās spējas ar metālu joniem. Atšķirības kompleksveidošanās procesā starp  $Ca^{2+}$  un modificētajām HV izskaidro tas, ka  $Ca^{2+}$  vāji veido kompleksus ar S donora atomu, tādēļ novērojamas zemākas stabilitātes konstantes vērtības ar S-saturošām modificētām humusvielām (Tamamura et al., 2013). Augstāko kompleksveidošanās spēju uzrāda ar oksīmgrupām modificētas struktūras (stabilitātes konstante 10,82). Savstarpēji līdzīgas  $Cu^{2+}$  kompleksveidošanās konstantes tika noteiktas ar modificētajām HS (skat. 3.41. att.).



3.40. attēls. Kalcija kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar sēra un slāpekļa grupu saturošām modificētām humusvielām



3.41. attēls. Vara kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar modificētajām humīnskābēm

### 3.7. Metālu sorbcija uz humusvielām

#### 3.7.1. Metālu sorbcija uz imobilizētām humusvielām

Metālu sorbcijas procesu uz HV ietekmē vairāki faktori, kā, pH, sorbenta pamatīpašības, oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, organisko un neorganisko ligandu klātbūtne un koncentrācija, humīnskābju un fulvoskābju saturs.

Pateicoties HV unikālajām īpašībām, tās ir galvenie sorbenti augsnē, attiecībā gan uz organiskajām, gan neorganiskajām vielām. Humusvielām piemīt vislielākā kapacitāte, sorbējot mikroelementus katjonu formā, kur sorbcijas un kompleksveidošanās procesi ir galvenie saistīšanās mehānismi. Humusvielu imobilizācija tika pētīta kādu laiku, bet lielāku uzmanību pētnieki tai pievērsuši tikai nesen, ņemot vērā plašās izmantošanas iespējas attiecībā uz imobilizētiem enzīmiem hromatogrāfijā un biotehnoloģijā. Imobilizētas HV tiek izmantotas, lai pētītu to mijiedarbību ar metālu joniem (Erny et al., 2013; Anirudhan and Suchithra, 2010), kuras var izmantot kā perspektīvus organisko un neorganisko vielu sorbentus. Vairākas humusvielu imobilizācijas pieejas ir izstrādātas, izmantojot cietus nesējus (Szabo and Bulman, 1994; Klavins, 1993).

Promocijas darbā četras atšķirīgas polimēru formas tika (Klavins and Eglite, 2000) izvēlētas humusvielu imobilizācijai. Tika raksturota metālu jonu sorbcija uz imobilizētām humusvielām, kā arī tika pētīta iespēja imobilizētās humusvielas izmantot kā sorbentus mikroelementu – Zn, Cu, Ni, Pb – sorbcijai. Sorbcijas rezultāti apstiprināja, ka HV piemīt spēcīga saistīšanās spēja attiecībā uz pētītajiem ķīmiskajiem elementiem, veidojot samērā stabilus kompleksus.

Humusvielu imobilizācijas metode tika aprakstīta iepriekšējā nodaļā (skat. 2. nodaļā – Materiāli un metodes), HV funkcionālais un elementsastāvs ir apkopots 3.4. tabulā, bet imobilizēto HV izcelsme un iegūto sorbentu elementsastāvs sniegts 3.5. tabulā.

3.4. tabula

**Humusvielu funkcionālais un elementsastāvs, kas tika izmantotas imobilizēto HV sorbentu sagatavošanai**

Humusviela	Elementsastāvs, %			-COOH	-OH	Aromātiskums
	C	H	N	mmol g <sup>-1</sup>		
Rūpnieciskas izcelsmes HV (Aldrich)	49,89	4,76	2,30	2,15	1,17	53,50
Augsnes HV	54,05	5,21	3,71	2,10	1,56	34,30
Kūdras HV ( <i>Sphagnum</i> kūdra)	51,39	4,08	2,25	–	–	–
Kūdras HV (priežu kūdra)	52,34	4,28	3,86	1,84	0,96	65,30

Ņemot vērā, ka humusvielu īpašības atkarīgas no to izcelsmes (Demirbas et al., 2006), imobilizēto HV-Me sorbcijas pētījumos tika izmantotas rūpnieciskas izcelsmes humusvielas, kā arī HV, kas izdalītas no kūdras, tādejādi aptverot atšķirīgas HV īpašības. Četras

Imobilizēto humusvielu izcelsme un iegūto sorbentu elementsastāvs

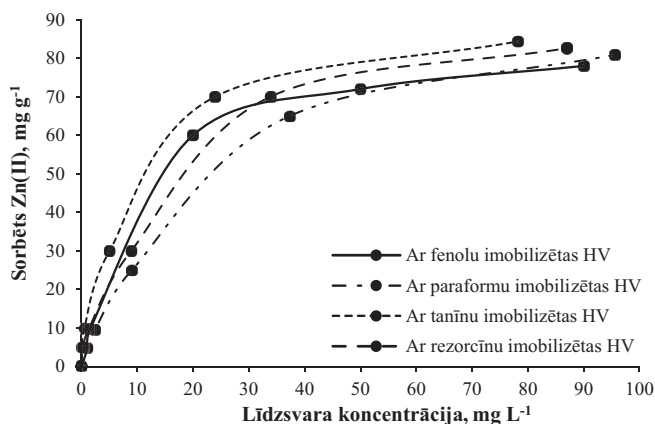
Polimērs	HV izcelsme	Imobilizācijas reaģents	Simbols	C,%	H,%	N,%	HV saturs, mg g <sup>-1</sup>
Imobilizācija ar formaldehīdu	Ogles	Formaldehīds	Form <sub>C</sub>	53,93	3,60	1,34	100,00
Imobilizācija ar formaldehīdu un tanīnu	Kūdra	Toluols	Tol <sub>p</sub>	53,90	4,90	2,49	110,00
Imobilizācija ar formaldehīdu un rezorcīnu	Kūdra	Rezorcīns	Rez <sub>p</sub>	56,00	4,98	1,35	130,00
Imobilizācija ar formaldehīdu un fenolu	Kūdra	Fenols	Fen <sub>p</sub>	62,70	5,32	1,45	230,00

dažādas metodes tika pielietotas humusvielu imobilizācijas gaitā, piemēram, HV polikondensācija ar formaldehīdu u.c. (Klavins and Eglite, 2000).

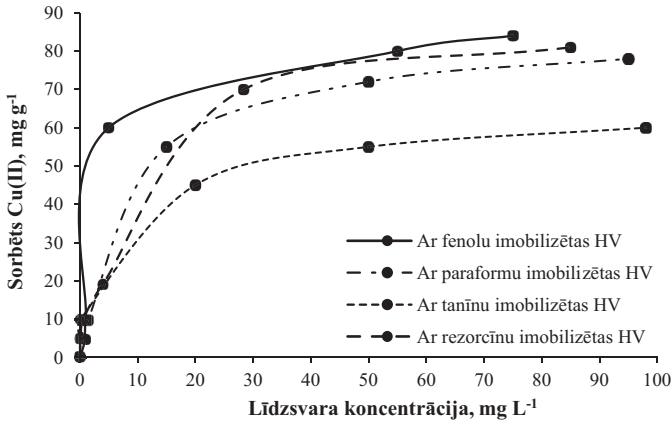
Pētījumi par Na, Cs, Cd un Zn jonu adsorbciju uz kūdras humīnskābēm parādīja, ka pie zemas jonu koncentrācijas šķīdumā veidojas helāti, bet, pie augstākām koncentrācijām adsorbcija pakļaujas jonu apmaiņas mehānismiem (Randle and Hartmann, 1995). Savukārt, pētot Cu, Pb un Zn jonu adsorbciju uz dažādas izcelsmes humīnskābēm, tika secināts, ka kūdras HS piemīt augsta jonu apmaiņas kapacitāte (Орлов и др., 1995).

Cinka sorbcija uz atšķirīgi imobilizētajām humusvielām ir parādīta 3.42. attēlā. Humusvielu paraugi imobilizēti šķēršļojot ar formaldehīdu un kā piedevu izmantojot rezorcīnu uzrādīja viszemāko sorbcijas kapacitāti pie Zn koncentrācijas aptuveni 76 mg g<sup>-1</sup>.

Visaugstākā sorbcijas kapacitāte pie Zn koncentrācijas 78 mg L<sup>-1</sup> tika novērota, izmantojot HV, kuras tika imobilizētas, kā piedevu izmantojot fenolu (85 mg g<sup>-1</sup>).



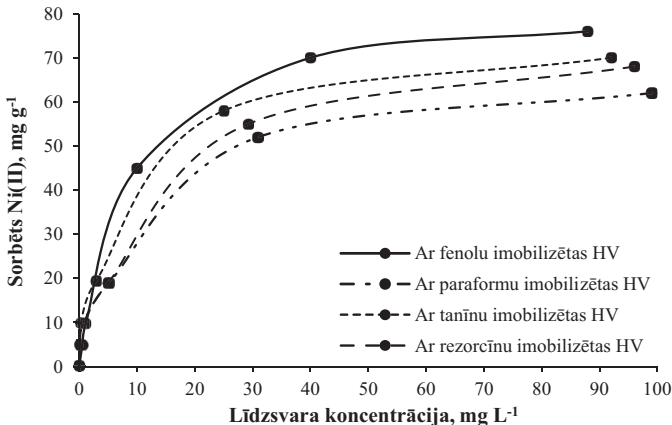
3.42. attēls. Cinka sorbcijas izoterms uz imobilizētajām HV



3.43. attēls. Vara sorbcijas izoterms uz immobilizētajām humusvielām

Tāpat kā iepriekšējā attēlā (skat. 3.42. att.), immobilizētās humusvielas, kuras bija sintetizētas, izmantojot kā piedevu rezorcīnu uzrādīja viszemāko sorbcijas kapacitāti pie Cu koncentrācijas 60 mg g<sup>-1</sup> (skat. 3.43. att.). Maksimālā sorbcijas kapacitāte pie koncentrācijas 75 mg L<sup>-1</sup> tika noteikta, izmantojot humusvielas, kas tika immobilizētas, izmantojot kā piedevu fenolu (83 mg g<sup>-1</sup>).

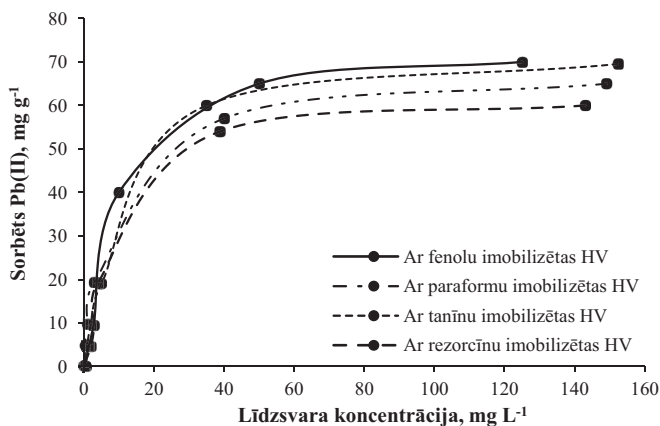
Niķeļa sorbcija uz immobilizētajām HV atspoguļota 3.44. attēlā, kur HV paraugi immobilizēti kā piedevu izmantojot rezorcīnu uzrādīja vismazāko sorbcijas kapacitāti pie Ni koncentrācijas 61 mg g<sup>-1</sup>. Maksimālā sorbcijas kapacitāte pie koncentrācijas 90 mg L<sup>-1</sup> tika noteikta, izmantojot HV immobilizētas pievienojot fenolu (76 mg g<sup>-1</sup>).



3.44. attēls. Niķeļa sorbcijas izoterms uz immobilizētajām HV



Humusvielu paraugi, kas tika sintezēti ar rezorcīnu uzrādīja viszemāko sorbcijas kapacitāti pie Pb koncentrācijas  $58 \text{ mg g}^{-1}$  (skat. 3.45. att.). Vislielākā sorbcijas kapacitāte tika konstatēta pie koncentrācijas  $124 \text{ mg L}^{-1}$ , izmantojot humusvielas imobilizētas ar fenolu ( $70 \text{ mg g}^{-1}$ ).



3.45. attēls. Svina sorbcijas izoterms uz imobilizētajām HV

Imobilizēto HV sorbcijas eksperimenti parādīja, ka sorbcija, izmantojot HV, kas imobilizētas kā piedevu izmantojot fenolu, ir lielāka, salīdzinot ar pārējām imobilizētajām HV. Galvenie ietekmējošie faktori metālu jonu sorbcijai uz humusvielām, ir fizikālās un ķīmiskās HV īpašības, humusvielu funkcionālais un elementsastāvs, kā arī humusvielu pievienotais daudzums imobilizācijas laikā.

Neskatoties uz komerciāli izstrādātu sorbentu pieejamību, būtu nepieciešams veikt papildus pētījumus par humusvielām, piemēram, to alternatīvu izmantošanu kā sorbentus piesārņotu teritoriju rekultivācijā. Šāds humusvielu izmantošanas veids būtu ekonomiski izdevīgs to zemo izmaksu dēļ, kas veicinātu dabas resursu ekonomiski efektīvu izmantošanu.

### 3.7.2. Dažādas izcelsmes humusvielu sorbcija uz nanodaļiņām

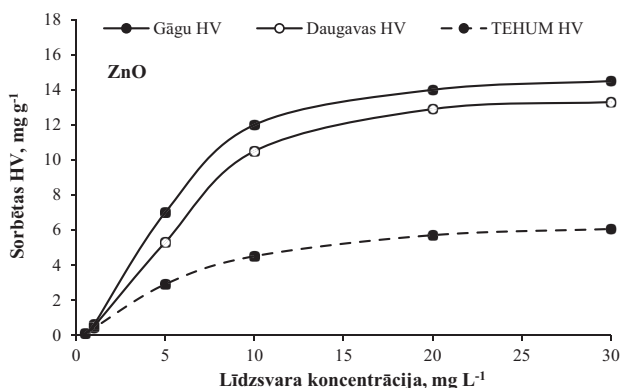
Humusvielas tiek uzskatītas par efektīvu, ekonomiski izdevīgu un videi draudzīgu alternatīvu jau esošajiem piesārņojuma apstrādes (samazināšanas) materiāliem. HV, kā makromolekulas samazina mikroelementu kustīgumu un ierobežo to transportu sorbcijas procesa rezultātā (Moulin and Moulin, 1995), to koloīdu izmēri izteikti atšķirās – sākot no dažiem nanometriem (nm) (Benedetti et al., 1996) līdz pat vairākiem simtiem nanometru (Pinheiro et al., 1996b). Nozīmīga vidi piesārņojošo vielu grupa ir nanomateriāli, kurus uzskata par “jaunajām” vidi piesārņojošajām vielām pieņemot, ka vides piesārņojums ar nanomateriāliem var tikai pieaugt (van der Merwe and Pickrell, 2012). Darbā tika apskatīta dažādas izcelsmes humusvielu (kūdras, ūdeņu, rūpnieciski ražotās) sorbcija uz trīs atšķirīgiem nanomateriāliem.

Vairāki pētījumi ir pierādījuši humusvielu spēju saistīt smagos metālus (Stern et al., 2014; Shaker and Albishri, 2014; Gong et al., 2013), jo HV molekulas sastāvā ir liels funkcionālo grupu īpatsvars, un tās var izmantot kā sorbentus, kuru spēja saistīt metālus atkarīga no HV izcelsmes, līdz ar to ir pamats uzskatīt, ka HV spēs sorbēt arī metālus saturošas nanodaļiņas.

Trīs dažādas izcelsmes (kūdras, ūdeņu, rūpnieciski ražotās) humusvielas tika izmantotas nanodaļiņu, kā Zn(II), Fe(III) un Bi(III) oksīdu, sorbcijai. Cinka oksīda nanodaļiņas ir vienas no visplašāk pētītajiem metālu oksīdu materiāliem (Klingshirn, 2007), vairāki mēģinājumi ir veikti, lai izpētītu sintētiskās cinka oksīda nanodaļiņas ar dažādu izmēru, formu un virsmas modifikāciju (Gudkova et al., 2005). Dzelzs oksīda nanodaļiņas spēj ietekmēt dabisko organisko vielu izplatību (Tombácz, 2002), un to izmantošana vides rekultivācijā tika pierādīta samērā nesen (Auffan et al., 2007). Ņemot vērā bismuta oksīda nanodaļiņu fizikālās un ķīmiskās īpašības, tas ir nozīmīgs komponents cieto oksīdu kurināmā elementos, gāzes sensoros, u.c. (Sammes et al., 1999; Moens et al., 1997). Mūsdienās ir aktuāla nanodaļiņu transporta izpēte dabas sistēmās. Humusvielām saistot nanodaļiņas, var samazināties šo materiālu toksiskums un kustīgums vidē.

Humusvielu spēja saistīt metālu jonus, galvenokārt, atkarīga no HV elementsastāva (oglekļa, ūdeņraža, slāpekļa) un funkcionālo grupu (karboksilgrupu) sastāva. Pētīto kūdras HV (Gāgu purvs) elementsastāvs parāda izejas materiāla saturu, ko raksturo augstākas oglekļa vērtības (57,75%), kamēr tā saturs pārejās HV sastāda 51,42% (Daugavas HV) un 50,70% (TEHUM HV). Ūdeņraža un slāpekļa vērtības pētītajās HV atšķirās nebūtiski, kamēr karboksilgrupu saturs kūdras HV ir augstāks ( $> 4,4 \text{ mEq g}^{-1}$ ), salīdzinot ar Daugavas HV un TEHUM HV ( $4 \text{ mEq g}^{-1}$ ).

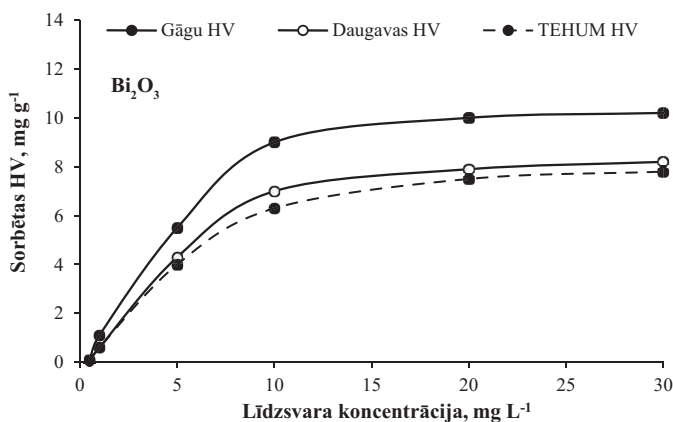
Raksturojot Zn nanodaļiņu sorbciju, izmantojot dažādas HV koncentrācijas (skat. 3.46. att.), tika noteikts, ka HV sorbcijas kapacitāte ievērojami atšķirās (līdz 3,5 reizēm), izmantojot HV no dažādiem izejas avotiem, kas liecina, ka sorbcijas kapacitāte lielākoties ir atkarīga no HV fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām.



3.46. attēls. Dažādas izcelsmes HV sorbcijas izoterms, izmantojot cinka nanodaļiņas

Kūdras humusvielu paraugiem, kas izdalīti no Gāgu purva (80–100 cm dziļumā), tika noteikta visaugstākā sorbcijas kapacitāte  $14,5 \text{ mg g}^{-1}$ , izmantojot Zn nanodaļiņas pie HV koncentrācijas  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Nedaudz zemāka sorbcijas kapacitāte ( $13 \text{ mg g}^{-1}$ ) novērota ar HV paraugiem, kas izdalīti no Daugavas, bet viszemākā sorbcija noteikta ar rūpnieciskas izcelsmes TEHUM humusvielām ( $6 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Visvājākā sorbcija uz HV paraugiem noteikta ar Bi oksīda nanodaļiņām (skat. 3.47. att.). Sorbcijas kapacitāte pie HV koncentrācijas  $30 \text{ mg L}^{-1}$  novērota, izmantojot Gāgu purva kūdras humusvielas ( $10 \text{ mg g}^{-1}$ ). Humusvielas, kas izdalītas no Daugavas un TEHUM HV uzrādīja līdzīgu sorbcijas kapacitāti pie HV koncentrācijas  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respektīvi,  $8,2$  un  $7,8 \text{ mg g}^{-1}$ .



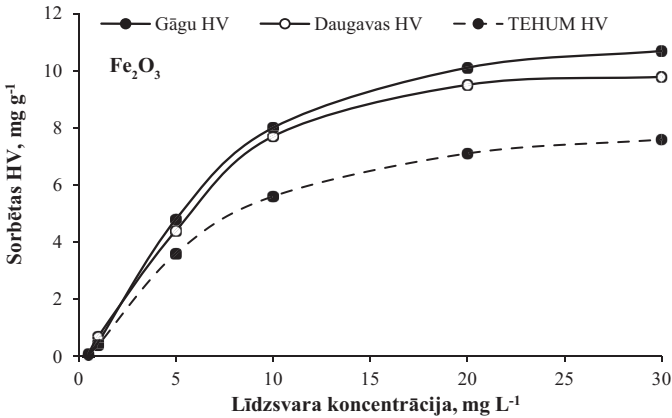
3.47. attēls. Dažādas izcelsmes HV sorbcijas izoterms, izmantojot bismuta nanodaļiņas

HV paraugi, kas izdalīti no Gāgu purva kūdras un Daugavas, uzrādīja līdzīgu dzelzs oksīdu nanodaļiņu sorbcijas kapacitāti ( $10,7$  un  $10 \text{ mg g}^{-1}$ ) pie HV koncentrācijas  $30 \text{ mg L}^{-1}$  (skat. 3.48. att.). Zemāka sorbcijas kapacitāte novērota ar TEHUM HV ( $7,6 \text{ mg g}^{-1}$ ). Relatīvi augstā Fe nanodaļiņu sorbcija uz HV paraugiem saistīta ar dzelzs oksīda ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nanodaļiņu pozitīvi lādētās virsmas neitralizāciju, saistot negatīvi lādētās HV makromolekulas (Baalousha et al., 2008).

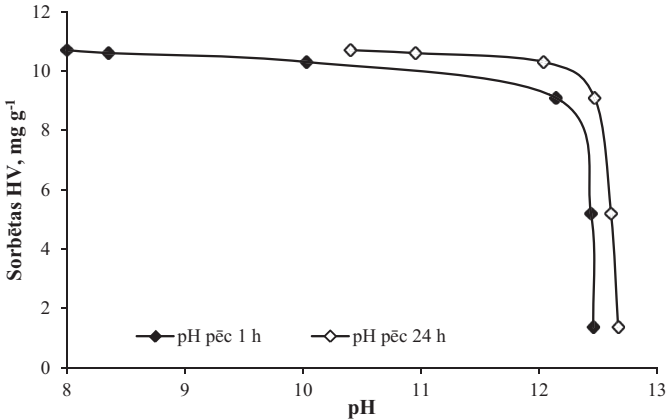
Agrākie pētījumi pierāda pH pozitīvo ietekmi uz sorbcijas procesu un vides faktoru nozīmi piesārņojošo vielu saistīšanā, izmantojot dažādus sorbentus (Ringqvist et al., 2002; Xu et al., 2006). Kūdras humusvielām piemīt augsta buferkapacitāte plašā pH vērtību diapazonā (Pertusatti and Prado, 2007), tādēļ tika apskatīta pH ietekme uz dzelzs oksīda nanodaļiņu sorbciju uz kūdras HV (skat. 3.49. att.).

Salīdzinoši augsta sorbcijas kapacitāte novērota pH amplitūdā no 8 līdz 10, sasniedzot  $10,7$ – $10,3 \text{ mg g}^{-1}$ , taču, palielinot pH vērtības, sorbētais dzelzs oksīda nanodaļiņu daudzums samazinās. Turklāt, palielinot sorbcijas laiku no 1 h līdz 24 h, pH vērtība pieaug, bet tas būtiski neietekmē sorbcijas kapacitāti (skat. 3.49. att.).

Humusvielu spēju saistīt nanodaļiņas var izskaidrot ar HV adsorbciju uz to virsmām, radot t.s. elektrostātisko atgrūšanās efektu (Zhang et al., 2013). Pie augstākām



3.48. attēls. Dažādas izcelsmes HV sorbcijas izoterma, izmantojot dzelzs oksīdu nanodaļiņas



3.49. attēls. pH ietekme uz dzelzs nanodaļiņu sorbciju uz kūdras HV (Gāgu purvs)

HV koncentrācijām tiek adsorbēts lielāks HV daudzums uz nanodaļiņu virsmām, norādot uz agregācijas procesa ietekmi uz sorbcijas kapacitāti.

Cits ietekmējošais faktors nanodaļiņu sorbcijai uz pētītajām HV, ir atšķirīgais nanodaļiņu izmērs. Darbā izmantoto metālu nanodaļiņu izmērs atšķirās: 20–40 nm ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 40 nm (ZnO), 28–56 nm ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

Iegūtie sorbcijas rezultāti parāda HV – nanodaļiņu mijiedarbības būtiskumu, definējot humusvielas kā dabiskas izcelsmes sorbentus.

Sorbcijas eksperimenti parādīja, ka nanodaļiņu sorbcija uz kūdras HV, kas izdalīta no Gāgu purva kūdras, ir krietni lielāka salīdzinot ar pārējām HV, bet visvājāk nanodaļiņas sorbē rūpnieciski ražotās TEHUM HV, kas norāda uz humusvielu izcelsmes nozīmi attiecībā uz nanomateriālu sorbciju. Tika noteikts, ka sākotnējā pH vērtība acimredzami mainās sorbcijas procesa laikā, bet būtiski neietekmē sorbcijas kapacitāti.

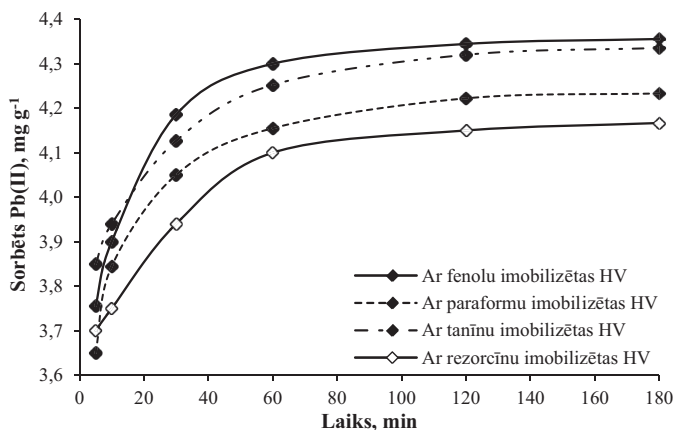
### 3.7.3. Metālu sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām

Humusvielu un metālu jonu mijiedarbības kinētika ir nozīmīgs parametrs, piemēram, humusvielas molekulas izmērs var būtiski ietekmēt metālu saistīšanās kinētiku. Kompleksveidošanās kinētika ir svarīgs process, kas nosaka organisko un neorganisko piesārņotāju transportu dabā.

Smagie metāli, kā Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, ir visbiežāk sastopamie piesārņotāji rūpniecības notekūdeņos. Piesārņojums ar Pb apkārtējā vidē atstāj toksisku ietekmi uz dzīvajiem organismiem, pat salīdzinoši zemās koncentrācijās (Bruins et al., 2000), tāpēc svarīgi izpētīt metodes, kas efektīvi samazinātu Pb koncentrācijas piesārņotā vidē. Cu ir nozīmīgs mikroelements augiem, kas nepieciešams, lai regulētu lignīna sintēzi, kā arī iesaistās slāpekļa un ogļhidrātu vielmaiņas procesos (Peña et al., 1999). Zn ir toksisks elements, kas var radīt kaitējumu cilvēka veselībai paaugstinātā koncentrācijā. Pateicoties HV spējai viegli veidot kompleksus ar Fe, tās ir nozīmīgs faktors Fe(II) šķīdības, mobilitātes (kustīguma) un biopieejamības regulēšanā, kā arī piedalās Fe(II) oksidācijas procesā (Pédrot, 2011).

Promocijas darbā tika pētīta Zn, Pb, Fe, Ni un Cu sorbcijas kinētika uz imobilizētām HV. Tika veikta šo metālu sorbcijas izpēte uz imobilizētām humusvielām. Tika aplūkota dažādu parametru ietekme uz sorbcijas kapacitāti, kā šķīduma sākotnējais pH, kratīšanas laiks un atšķirīgas sākotnējās metālu koncentrācijas.

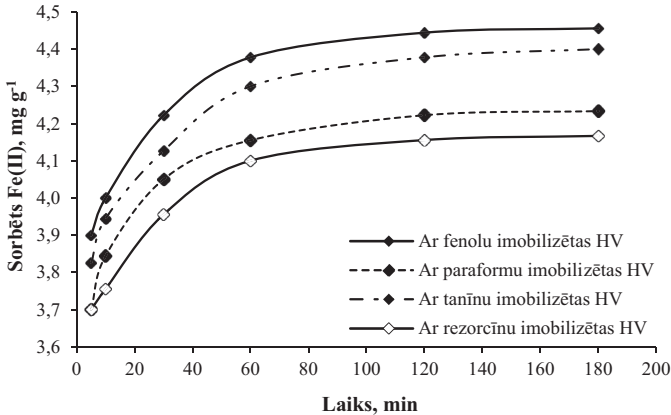
Apskatot Pb sorbcijas kinētiku uz imobilizētām HV, var redzēt, ka Pb(II) sorbcija ir izteikta pirmās 10 minūtes, sasniedzot maksimālo sorbcijas kapacitāti  $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ , izmantojot HV modificētas ar fenolu (skat. 3.50. att.). Relatīvi līdzīga sorbcijas kinētika tika novērota, izmantojot tanīna sorbentu, kur augstākā sorbcijas kapacitāte sasniedz  $4,25 \text{ mg g}^{-1}$  Pb(II). Zemākā Pb(II) sorbcijas kapacitāte ( $4,1 \text{ mg g}^{-1}$ ) tika noteikta, izmantojot HV imobilizētas ar rezorcīnu.



3.50. attēls. Svina sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām

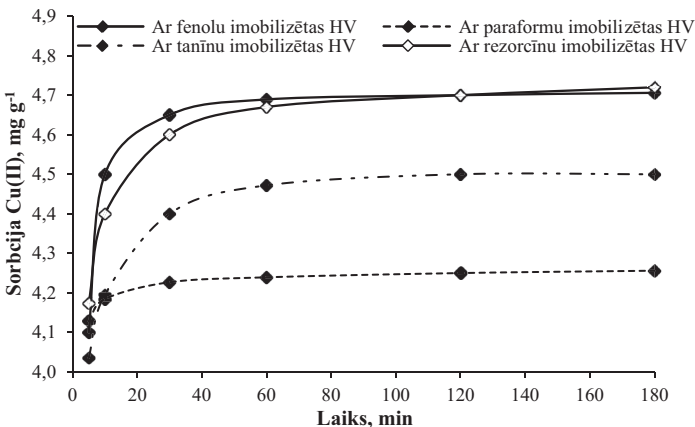
Visaugstākā Fe(II) sorbcija uz HV, kas imobilizētas ar fenolu, sasniedz pie Fe(II) koncentrācijas  $4,38 \text{ mg g}^{-1}$  pēc vienas stundas (skat. 3.51. att.). Līdzīga tendence Fe(II) sorbcijai tika novērota ar tanīna sorbentu, kur augstākā sorbcija tika sasniegta pie

Fe koncentrācijas  $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ . HV paraugi, kas modificēti ar rezorcīnu uzrādīja viszemāko sorbcijas kapacitāti pie Fe(II) koncentrācijas  $4,1 \text{ mg g}^{-1}$ . Dotie rezultāti parāda, ka abi iegūtie sorbenti var tikt praktiski izmantoti metāla koncentrācijas samazināšanā.



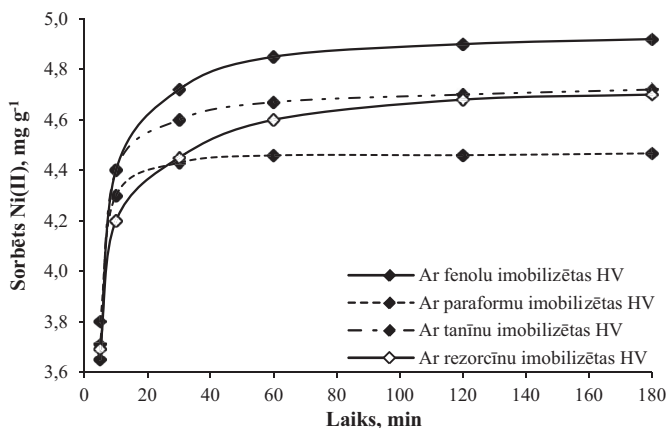
3.51. attēls. Dzelzs sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām

Efektīvāka sorbcija, salīdzinot ar iepriekš apskatītajiem metāliem, tika noteikta varam pie maksimālās sorbcijas kapacitātes  $4,69 \text{ mg g}^{-1}$  (skat. 3.52. att.). Abi iegūtie sorbenti, attiecīgi, HV imobilizētas ar fenolu un rezorcīnu var tikt izmantoti, lai samazinātu Cu(II) saturu. Zemākā Cu(II) sorbcija tika konstatēta uz HV, kas modificētas ar paraformu, tādēļ šo sorbentu nevar uzskatīt par efektīvu, lai to varētu izmantot, piemēram, piesārņotas vides rekultivācijā.



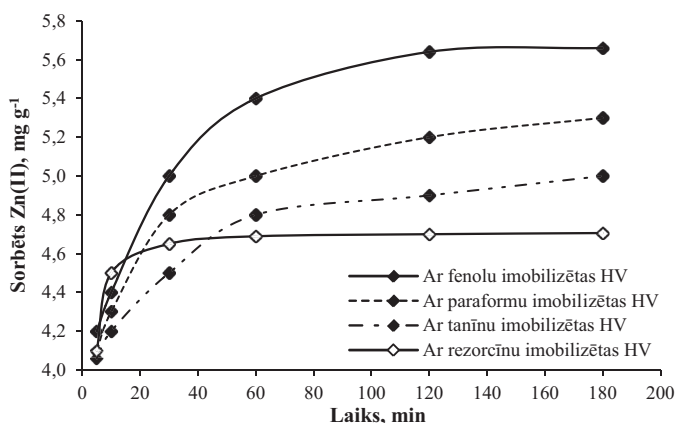
3.52. attēls. Vara sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām

Samērā ātra Ni(II) sākotnējā sorbcija tika novērota pirmās 10 minūtes (skat. 3.53. att.), kur Ni(II) sorbcijas kapacitāte  $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ , vēlāk sasniedzot maksimālo sorbcijas kapacitāti  $4,85 \text{ mg g}^{-1}$ , izmantojot HV modificētas ar fenolu. Zemākā sorbcijas kapacitāte tika noteikta ar paraforma sorbentu, sasniedzot sorbciju  $4,45 \text{ mg g}^{-1}$ .



3.53. attēls. Niķeļa sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām

Visaugstākā sorbcijas kapacitāte, salīdzinot ar iepriekš minētajiem sorbentiem, bija noteikta ar Zn(II) (skat. 3.54. att.). Cinka sorbcijas procesu var aprakstīt kā relatīvi lēnu, sasniedzot augstāko sorbcijas kapacitāti  $5,4 \text{ mg g}^{-1}$ .



3.54. attēls. Cinka sorbcijas kinētika uz imobilizētām humusvielām

Svina, cinka, vara, dzelzs un niķeļa sorbcijas kinētikas rezultāti uz imobilizētajām HV parāda, ka vislielākā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta, izmantojot ar fenola piedevām

imobilizētus sorbentus, norādot uz izvēlētās humusvielu sintēzes metodes nozīmi attiecībā uz HV sorbcijas kapacitāti. Savukārt, rezorcīna sorbents neuzrādīja efektivitāti, tā kā metālu sorbcijai tika novērota zema sorbcijas kapacitāte.

Humusvielu daudzums, kas pievienots sintēzes laikā ar fenolu (sintēze I), bija divas reizes lielāks, salīdzinot ar pārējām sintēzēm, kas norāda, ka HV koncentrācija būtiski ietekmē sorbcijas kapacitāti.

Kopumā apskatot HV sorbcijas kinētiku, var secināt, ka cinkam piemīt vislielākā sorbcijas kapacitāte ( $5,4 \text{ mg g}^{-1}$ ), izmantojot sintezētas HV ar fenolu, bet rezultāti ar svinu un dzelzi parāda, ka abi iegūtie sorbenti nav efektīvi metālu saistīšanā. Darbā iegūtie rezultāti par metālu – imobilizēto HV sorbcijas kinētiku ir būtiski iegūto sorbentu novērtēšanā, kā arī parāda vispārējo sorbcijas raksturu.



## SECINĀJUMI

- Metālisko un nemetālisko elementu (Fe, Pb, As, Cu, Ca, Mn, Cr, Ni, K, Zn, Ti, Se, V, Sr, Co, Rb, Br, Na, Mg, Cd) satura variabilitāti kūdras humīnskābēs, kā tas pierādīts Dzelves, Dižpurva un Eipura purvu gadījumā, nosaka konkrētā purva kūdras sastāva atšķirības, botāniskā sastāva un sadalīšanās pakāpes mainīgums, kā arī atšķirības humīnskābju elementsastāvā. Noteicošais faktors, kas nosaka ķīmisko elementu akumulāciju ir karboksilgrupu koncentrācija kūdras humīnskābēs, kas parāda, ka humusvielas molekulas hidrofilā daļa nosaka kūdras humīnskābju un metālu jonu mijiedarbību.
- Elementu koncentrāciju izkliede pētīto purvu kūdrā un humīnskābēs atkarīga no ķīmiskā elementa izcelsmes, jo dabiskās izcelsmes elementu (piemēram, K, Fe, Ca) paaugstinātas koncentrācijas atrodamas purvu kūdrā, salīdzinot ar koncentrācijām humīnskābēs, savukārt, antropogēnās izcelsmes elementu (piemēram, As, Pb, Cr, Ni, Cu) koncentrācijas ir augstākas kūdras humīnskābēs nevis purvu kūdrā. Elementu koncentrāciju sadalījumu ir nozīmīgi ņemt vērā, izmantojot rūpnieciski ražotas humusvielas tautsaimniecībā.
- Nozīmīgāko pēc izplatības elementu un mikroelementu koncentrācijām piemīt noteikts sadalījuma raksturs pētīto purvu profilos, kas raksturīgs tikai augstā tipa purviem. Antropogēnā piesārņojuma rezultātā, metālu Cr, Ni, Zn, Pb, Cu paaugstinātas koncentrācijas kūdras humīnskābēs konstatētas purvu virsējos slāņos, savukārt, metālu Fe, Ca, Mn, Mg palielināts saturs novērots pētīto purvu apakšējos slāņos, ko izskaidro to piegāde ar gruntsūdeņiem no purva pamatnes.
- Humīnskābju kompleksveidošanos ar metālu joniem nosaka to funkcionālo grupu koncentrācija (karboksilgrupas, fenolu hidroksilgrupas, ogļhidrātu hidroksilgrupas), kā arī humīnskābju struktūras īpatnības. Infrasarkanās spektroskopijas rezultāti parāda salīdzinoši atšķirīgu humīnskābju – metālu jonu kompleksveidošanās raksturu, ko izskaidro atšķirīgs funkcionālo grupu daudzums kūdras un modificētu humusvielu sastāvā. Pētīto purvu humīnskābēs kopējais hidrofobums uzrāda būtisku ietekmi attiecībā pret kompleksveidošanās stabilitāti, kas pierāda humīnskābju molekulas hidrofobās daļas nozīmību kompleksveidošanās procesā.
- Potenciometrijas izmantošana humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības izpētē ļauj raksturot metālu jonu kompleksveidošanos ar humīnskābēm. Galvenās atšķirības starp iegūtajām humusvielu –  $Pb^{2+}$  stabilitātes konstanšu vērtībām izskaidro dažādie humusvielu izcelsmes avoti. Modificētām humusvielām piemīt lielāka metālu saistīšanās spēja.
- Metālu (Pb, Zn, Cu, Fe, Ni) sorbcijas kinētikas rezultāti uz imobilizētajām HV parāda imobilizācijas metodes ietekmi uz humusvielu sorbcijas kapacitāti. Nanodaļiņu sorbciju uz humusvielām ietekmē to izcelsme un augstāka tā ir kūdras humusvielām (īpaši salīdzinot ar rūpnieciski ražotiem humusvielu paraugiem).
- Humusvielu augsto kompleksveidošanās spēju saistīt metālu jonus praktiski var pielietot vides rekultivācijā, izmantojot humusvielas kā piedevu piesārņotās augsnēs, kā rezultātā samazinot metālu toksiskumu un kustīgumu.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. Aiken, G.R. 1985. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: Aiken, G.R. (eds.) *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*. New York: Wiley, 363–385
2. Alberts, J.J., Filip, Z. 1998. Metal binding in estuarine humic and fulvic acids: FTIR analysis of humic-metal complexes. *Environmental Technology*, 19, 923–931
3. Anderson, S.J. 1997. Proton and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy of pesticide intermolecular interactions. In: Nanny M., Minear R.A., Leenheer J.A. (eds.) *Nuclear magnetic resonance spectroscopy in environmental chemistry*. New York: Oxford University Press, 51–73
4. Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S. 2010. Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 146–156
5. Auffan, M., Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T., Tomson, M., Rose, J., Bottero, J.Y. 2007. Nanomaterials as adsorbents. In: Wiesner, M.R., Bottero, J.Y. (eds.) *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*. McGraw-Hill, New York, 371–392
6. Averett, R.C., Leenheer, J.A., McKnight, D.M., Thorn, K.A. 1994. Humic substances in the Suwannee River, Georgia; interactions, properties, and proposed structures. Watter Supply Paper 2373, U.S. Geological Survey
7. Baalousha, M., Manciuola, A., Cumberland, S., Kendall, K., Lead, J.R. 2008. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1875–1882
8. Baker, W.E. 1973. The role of humic acids from Tasmanian podzolic soils in mineral degradation and metal mobilisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 269–281
9. Barriquello, M.F., Consolin-Filho, N., Carvalho, E.R., Kamogawa, M.Y., Martin-Neto, L. 2010. Copper (II) adsorption studies using models of synthetic humic acids. *Environmental Chemistry Letters*, 8(2), 179–184
10. Bates, R.G. 1973. *Determination of pH, Theory and Practice*, 2nd edn. N.Y.: Wiley
11. Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K. 1995. Metal – ion binding to humic substances – application of the nonideal competitive adsorption model. *Environmental Science & Technology*, 29, 446–457
12. Benedetti, M.F., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K. 1996. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environmental Science & Technology*, 30, 1805–1813
13. Berzelius, J.J. 1839. *Lehrbuch der Chemie*, 3rd ed. Dresden, Leipzig
14. Bianchi, V., Masciandaro, G., Giraldi, D., Ceccanti, B., Iannelli, R. 2008. Enhanced heavy metal phytoextraction from marine dredged sediments comparing conventional chelating agents (citric acid and EDTA) with humic substances. *Water, Air, & Soil Pollution*, 193, 323–333
15. Birkett, J.W., Jones, M.N., Bryan, N.D., Livens, F.R. 1997. Computer modelling of partial specific volumes of humic substances. *European Journal of Soil Science*, 48, 131–137
16. Bloom, P.R., Leenheer, J.A. 1989. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: Hayes, M.H.B. (eds.) *Humic Substances II. In Search of Structure*. Chichester: Wiley, 409–446
17. Boggs, S., Livermore, D., Seitz, M.G. 1985. Humic substances in natural waters. *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, C25(4), 599–657
18. Bonn, B.A., Fish, W. 1993. Measurement of electrostatic and site – specific associations of alkali metal cations with humic acid. *Journal of Soil Science*, 44, 335–345
19. Boopathy, R. 2000. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology*, 74, 63–67
20. Borggaard, O.K., Hansen, H.C.B., Holm, P.E., Jensen, J.K., Rasmussen, S.B., Sabiene, N., Streponkaite, L., Strobel, B.W. 2009. Experimental assessment of using soluble humic

- substances for remediation of heavy metal polluted soils. *Soil and Sediment Contamination*, 18, 369–382
21. Bortiatynski, J. M., Hatcher, P. G., Knicker, H. 1996. NMR techniques (C, N and H) in studies of humic substances. In: Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S. (eds.) *Humic/Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment*, ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, 55–77
  22. Bresnahan, W.T., Grant, C.L., Weber, J.H. 1978. Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. *Analytical Chemistry*, 50, 1675–1679
  23. Bruins, M.R., Kapil, S., Oehme, F.W. 2000. Microbial resistance to metals in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 45, 198–207
  24. Buffle, J. 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Chichester: Ellis-Horwood
  25. Bugarin, M.G., Mota, A.M., Pinheiro, J.P., Gonçalves, M.L.S. 1994. Influence of metal concentration at the electrode surface in differential pulse anodic stripping voltammetry in the presence of humic matter. *Analytica Chimica Acta*, 294, 271–281
  26. Cabaniss, S.E. 1992. Synchronous fluorescence spectra of metal – fulvic acid complexes. *Environmental Science & Technology*, 26, 1133–1139
  27. Cameron, R.S., Thornton, B.K., Swift, R.S., Posner, A.M. 1972. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. *Journal of Soil Science*, 23, 394–408
  28. Chin, Y.P., Aiken, G., O'Loughlin, E. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28(11), 1853–1858
  29. Choppin, G.R., Clark, S.B. 1991. The kinetic interactions of metal ions with humic acids. *Marine Chemistry*, 36, 27–38
  30. Christensen, J.B., Christensen, T.H. 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate – polluted groundwater. *Water Research*, 34(15), 3743–3754
  31. Chu, W., Chan, K.W. 2003. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics. *Science of the Total Environment*, 307, 83–92
  32. Chun, C.L., Lee, J.-J., Park, J.-W. 2002. Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants. *Environmental Pollution*, 118, 307–313
  33. Clapp, C.E., Emerson, W.W., Olness, A.E. 1989. Sizes and shapes of humic substances by viscosity measurements. In: Hayes, M.H.B. (eds.) *Humic Substances II. In Search of Structure*. Chichester: Wiley, 497–514
  34. Conte, P., Piccolo, A. 1999. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology*, 33, 1682–1690
  35. Conte, P., Zena, A., Pilidis, G., Piccolo, A. 2005. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environmental Pollution*, 112, 27–31
  36. Conte, P., Spaccini, R., Piccolo, A. 2004. State of the art of CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy applied to natural organic matter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 44, 215–223
  37. Corinne, R., Dumonceau, J., Monteil–Rivera, F. 2000. Acid/base and Cu (II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran; modeling by the surface complexation model. *Water Research*, 34(4), 1327–1339

38. Damman, A.W.H. 1978. Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs. *Oikos*, 30, 480–495
39. Davies, G., Fataftah, A., Cherkasskiy, A., Ghabbour, E.A., Radwan, A., Jansen, S.A., Paciolla, M.D., Sein, L.T., Buermann, W., Balasubramanian, M., Budnick, J., Xing, B. 1997. Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 21, 4047–4060
40. Degens, E.T. 1982. Transport of carbon and minerals in major world rivers. Part 1. Proceedings of a workshop arranged by Scientific Committee on problems of the Environment and UNEP. Hamburg: Hamburg University
41. De la Rosa, J.M., Santos, M., Araújo, M.F. 2011. Metal binding by humic acids in recent sediments from the SW Iberian coastal area. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93, 478–485
42. Demirbas, A., Kar, Y., Devci, H. 2006. Humic Substances and Nitrogen-Containing Compounds from Low Rank Brown Coals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28(4), 341–351
43. Dereppe, J.M., Moreaux, C., Debysser, Y. 1980. Investigation of marine and terrestrial humic substances by H and C nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 2, 117–124
44. de Wit, J.C.M., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K. 1993. Proton binding to humic substances. I. Electrostatic effects. *Environmental Science & Technology*, 27, 2005–2014
45. Dissanayake, C.B. 1991. Humic substances and chemical speciation – implications on environmental geochemistry and health. *International Journal of Environmental Studies*, 37, 247–258
46. Dragunov, C.C., Zhelokhotseva, H.H., Strelkova, E.J. 1948. A comparative study of soil and peat humic acids. *Pochvovedeniye*, 7, 409–420
47. Driscoll, C.T. 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 16, 267–283
48. Eligwe, C.A., Okolue, N.B. 1994. Adsorption of iron(II) by a Nigerian brown coal. *Fuel*, 73(4), 569–572
49. Erdogan, S., Baysal, A., Akba, O., Hamamci, C. 2007. Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 671–675
50. Erny, G.L., Gonçalves, B.M., Esteves, V.I. 2013. Immobilized humic substances and immobilized aggregates of humic substances as sorbent for solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1306, 104–108
51. Etienne, M., Walcarius, A. 2003. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*, 59(6), 1173–1188
52. Evangelou, M., Daghan, H., Schaeffer, A. 2004. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil. *Chemosphere*, 65, 207–213
53. Fang, K., Yuan, D., Zhang, L., Feng, L., Chen, Y., Wang, Y. 2015. Effect of environmental factors on the complexation of iron and humic acid. *Journal of Environmental Sciences*, 27, 188–196
54. Fengler, G., Grossman, D., Kersten, M., Liebezeit, G. 1994. Trace metals in humic acids from recent Skagerrak sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 28, 143–147
55. Fent, K. 2003. Ecotoxicological problems associated with contaminated soils. *Toxicology Letters*, 140/141, 353–365
56. Fernandes, A.N., Giovanela, M., Esteves, V.I., de Souza Sierra, M.M. 2010. Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances. *Journal of Molecular Structure*, 971(1–3), 33–38
57. Flaig, W. 1960. Chemie der Humusstoffe. *Suomen Kemistilehti*, 33, 229–251
58. Frenkel, A.I., Korshin, G.V., Ankudinov, A.L. 2000. XANES study of Cu<sup>2+</sup> – binding sites in aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 34, 2138–2142

59. Fuchs, W. 1930. *Die Chemie der Kohle*. Berlin
60. Fuentes, M., Olaetxea, M., Baigorri, R., Zamarreño, A.M., Etienne, P., Lainé, P., Ourry, A., Yvin, J.C., Garcia-Mina, J.M. 2013. Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures. *Journal of Geochemical Exploration*, 129, 14–17
61. Gamble, D.S. 1973. Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> binding by fulvic acid. *Canadian Journal of Chemistry*, 51, 3217–3222
62. Gao, K., Pearce, J., Jones, J., Taylor, C. 1999. Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. *Environmental Geochemistry and Health*, 21, 13–26
63. Garon, D., Krivobok, S., Wouessidjewe, D., Seigle-Murandi, F. 2002. Influence of surfactants on solubilization and fungal degradation of fluorine. *Chemosphere*, 47, 303–309
64. Ghabbour, E.A., Shaker, M., El-Toukhy, A., Abid, I.M., Davies, G. 2006. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II). *Chemosphere*, 63(3), 477–483
65. Giannis, A., Gidarakos, E., Skouta, A. 2007. Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Desalination*, 211, 249–260
66. Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B. 2006. Cavitation: a technology on the horizon. *Current Science*, 91(1), 35–46
67. Gondar, D., Lopez, R., Fiol, S., Antelo, J.M., Arce, F. 2005. Characterization and acid–base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 126(3–4), 367–374
68. Gong, X., Li, W., Wang, K., Hu, J. 2013. Study of the adsorption of Cr(VI) by tannic acid immobilised powdered activated carbon from micro-polluted water in the presence of dissolved humic acid. *Bioresource Technology*, 145–151
69. Grasset, L., Guignard, C., Amblès, A. 2002. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate. *Organic Geochemistry*, 33(3), 181–188
70. Grassi, M., Rosa, M. 2010. Humic acids of different origin as modifiers of cadmium-ion chemistry: A spectroscopic approach to structural properties and reactivity. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 495–503
71. Grassi, M., Gatti, G. 1995. Nuclear magnetic resonance methods in environmental chemistry. *Annali di Chimica*, 85(9/10), 487–502
72. Griffiths, R.A. 1995. Soil washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 175–189
73. Gudkova, A., Kienskaya, K., Nazarov, V., Kim, V., Mukhtarova, S. 2005. Synthesis and use of highly dispersed zinc oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78, 1757–1760
74. Halim, M., Conte, P., Piccolo, A. 2003. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, 52, 265–275
75. Hatcher, P.G., Spiker, E.C., Orem, W.H. 1986. Organic geochemical studies of the humification process in low moor peat. In: Fuchsman, C. (eds.) *Peat and water*. London: Elsevier, 195–213
76. Havelcova, M., Mizera, J., Sykorova, I., Pekar, M. 2009. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 559–564
77. Hedges, J.I. 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39(1–3), 67–93
78. Heintze, S.G., Mann, P.J.G. 1946. Divalent manganese in soil extracts. *Nature*, 158, 791–792
79. Hering, J.G., Morel, F.M.M. 1990. Kinetics of trace metal complexation: ligand – exchange reactions. *Environmental Science & Technology*, 24(2), 242–252
80. Hetkorn, N., Permin, A., Perminova, I., Kovalevskii, D., Yudov, M., Petrosyan, V., Kettrup, A. 2002. Comparative analysis of partial structures of a peat humic and fulvic acid using one- and

- two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Environmental Quality*, 31(31), 375–387
81. Holman, H.-Y.N., Nieman, K., Sorensen, D.L., Miller, C.D., Martin, M.C., Borch, T., McKinney, W.R., Sims, R.C. 2002. Catalysis of PAH biodegradation by humic acid shown in synchrotron infrared studies. *Environmental Science & Technology*, 36, 1276–1280
  82. Houghton, R.A. 2003. The contemporary carbon cycle. In *Treatise on Geochemistry* (Turekian, K.K., Holland, H.D., eds), 8, 473–513, Elsevier, Dordrecht
  83. Husni, M.H.A., Devi, S., Manas, A.R., Siva, K.B. 1996. Physico-chemical attributes of humic acids extracted from tropical peat. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 19(2–3), 189–196
  84. Ishiwatari, R. 1985. Geochemistry of humic substances in lake sediments. In: Aiken, G.R. (eds.) *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. New York: Wiley, 147–180
  85. Jansons, E. 1993. *Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati*. Rīga: Zvaigzne, 349
  86. Jenkinson, D.S. 1981. The fate of plant and animal residues in soil. In: Greenland, D.J. (eds.) *The Chemistry of Soil Processes*. Chichester: Wiley, 505–561
  87. Jensen, A. 1997. Historical deposition rates of Cd, Cu, Pb, and Zn in Norway and Sweden estimated by <sup>210</sup>Pb dating and measurement of trace elements in cores of peat bogs. *Water, Air, & Soil Pollution*, 95(1-4), 205–220
  88. Jin, X., Bailey, G.W., Yu, Y.S., Lynch, A.T. 1996. Kinetics of Single and Multiple Ion Sorption Processes on Humic Substances. *Soil Science*, 161(8), 509–520
  89. Jones, M.N., Bryan, N.D. 1999. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 1–48
  90. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA
  91. Kanaparathi, D., Conrad, R. 2015. Role of humic substances in promoting autotrophic growth in nitrate-dependent iron-oxidizing bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, 38(3), 184–188
  92. Kenji, F., Yoshio, T. 2008. Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water. *Chemosphere*, 73(8), 1272–1278
  93. Kerndorff, H., Schnitzer, M. 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1701–1708
  94. Kim, Y., Lee, D. 2002. Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter. *Journal of Hazardous Materials*, B91, 113–127
  95. Kivinen, E., Pakarinen, P. 1981. Geographical distribution of peat resources and major peat-land complex types in the world. *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*, AIII, 132, 1–38
  96. Klavins, M. 1993. Humic substances in surface waters: their isolation and structure. *Latvian Journal of Chemistry*, 1, 83–95
  97. Klavins, M., Eglite, L. 2000. Immobilisation of humic substances. *Colloids and Surface A: Physicochem. Engin. Aspects*, 203, 47–54
  98. Klavins, M., Purmalis, O. 2010. Humic substances as surfactants. *Environmental Chemistry Letters*, 8(4), 349–354
  99. Klavins, M., Purmalis, O. 2013. Properties and structure of raised bog peat humic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1050, 103–113
  100. Kleinhempel, D. 1970. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes. *Albrecht Thear Archives*, 14, 3–14
  101. Klingshirn, C. 2007. ZnO: material, physics and applications. *A European Journal of chemical physics and physical chemistry*, 8(6), 782–803
  102. Kļaviņš, M. 1998. *Aquatic humic substances: characterization, structure and genesis*. Rīga: LU, 234. lpp.



103. Ko, I., Kim, J.-Y., Kim, K.-W. 2004. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 234, 43–50
104. Kononova, M.M. 1966. *Soil organic matter*, Oxford: Pergamon Press
105. Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., de Wit, J.C.M., Benedetti, M.F. 1994. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *The Journal of Colloid and Interface Science*, 166, 51–60
106. Koukal, B., Gueguen, C., Pardos, M., Dominik, J. 2003. Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere*, 53, 953–961
107. Kuhlman, M.I., Greenfield, T.M. 1999. Simplified soil washing processes for a variety of soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 31–45
108. Kurets, V., Lobanova, G., Barskaya, A., Boev, S. 1999. Electropulse extraction of soluble in water substances from vegetable ore. In: *Proceedings of the 12<sup>th</sup> IEEE International Pulsed Power Conference, Digest of Technical Papers*. Vol. 2. Monterey, Calif., 27–30 June 1999, 1303–1304
109. Kurková, M., Klika, Z., Kliková, C., Havel, J. 2004. Humic acids from oxidized coals I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 54(8), 1237–1245
110. Kyziol, J., Twardowska, I., Schmitt-Kopplin, P. 2006. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, 63(11), 1974–1982
111. Lafferty, C., Hobday, M. 1990. The use of low rank brown coal as an ion exchange material: 1. Basic parameters and the ion exchange mechanism. *Fuel*, 69, 78–83
112. Lappalainen, E. 1996. General historical review on world peatland and peat resources. In: Lappalainen, E. (eds.) *Global Peat Resources*. International Peat Society, 53–56
113. Ledin, A. 1993. Colloidal carrier substances – properties and impact on trace metal distribution in natural waters. Ph.D. thesis, Linköping University
114. Leenheer, J.A., McKnight, D.M., Thurman, E.M., MacCarthy, P. 1989. Structural components and proposed structural models of fulvic acid from the Suwannee River. In: Averett, R.C., Leenheer, J.A., McKnight, D.M., Thorn, K.A. (eds.) *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, properties, and proposed structures*, Denver, U.S. Geological Survey open-file report, 331–359
115. Liepa, I. 1974. *Biometrija*. Riga: Zvaigzne
116. Lin, J.R., Yen, T.F. 1993. An upgrading process through cavitation and surfactant. *Energy & Fuels*, 7, 111–118
117. Lin, C.F., Houng, L.M., Lo, K.S., Lee, D.Y. 1994. Kinetics of copper complexation with dissolved organic matter using stopped-flow fluorescence technique. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 43, 1–12
118. Lu, X.Q., Johnson, W.D. 1997. The reaction of aquatic humic substances with copper(II) ions: an ESR study of complexation. *The Science of the Total Environment*, 203, 199–207
119. Lundquist, K., Paxeus, N., Bardet, M., Robert, D.R. 1985. Structural characterisation of aquatic humic substances by NMR spectroscopy. *Chemica Scripta*, 25, 373–375
120. MacCarthy, P. 1976. A Proposal to Establish a Reference Collection of Humic Materials for Interlaboratory Comparisons. *Geoderma*, 16, 179–181
121. MacCarthy, P., Rice, J.A. 1985. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (eds.) *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. New York: Wiley, 527–559
122. Maes, A., Tits, J., Mermans, G., Dierckx, A. 1992. Measurement of the potentially available charge and the dissociation behaviour of humic acid from cobalt-hexammine adsorption. *Journal of Soil Science*, 43, 669–677

123. Maltby, E., Proctor, M.C.F. 1996. Peatlands: their nature and role in the biosphere. In: Lappalainen, E. (eds.) *Global Peat Resources*. International Peat Society, Finland, 11–19
124. Mann, M.J. 1999. Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 119–136
125. Marinsky, J.A. 1987. A two – phase model for the interpretation of proton and metal ion interaction with charged polyelectrolyte gels and their linear analogues. In: Stumm, W. (eds.) *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. New York: Wiley, 49–81
126. Markich, J.S., Brown, L.P., Jeffree, A.R. 1996. The use of geochemical specification modelling to predict the impact of uranium to freshwater biota. *Radiochimica Acta*, 74, 321–326
127. Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa Munoz, J. C., Weiss, D., Cheburkin, A. 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *The Science of the Total Environment*, 292, 33–44
128. Martyniuk, H., Wieckowska, J. 2003. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*, 84, 23–36
129. Marx, G., Heumann, K.G. 1999. Mass spectrometric investigations of the kinetic stability of chromium and copper complexes with humic substances by isotope-labelling experiments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364, 489–494
130. Masing, V. 1984. Estonian bogs: plant cover, succession and classification. In: Moore, P.D. (eds.) *European mires*. Academic Press, London, 120–148
131. Mason, T.J., Collings, A., Sumel, A. 2004. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 205–210
132. McKnight, D.M. 1991. Feedback mechanisms involving humic substances in aquatic ecosystems. In: Schneider, S.H., Boston, P.J. (eds.) *Scientists on Gaia*. Cambridge MA: MIT Press, 330–338
133. Meisel, J., Lakatos, B., Mady, G. 1979. Study of iron exchange and redox capacity of peat humic substances. *Acta Agronomica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 28, 75–84
134. Mežals, G. 1980. *Meža augsnes zinātne*. Rīga, Zvaigzne, 173
135. Mengchang, H., Yehong, S., Chunye, L. 2008. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1294–1299
136. Misāns, J., Mūrnieks, A., Strautnieks, I. 2001. Latvijas kvartārģeoloģiskā karte, M 1:200 000, 32 (Jelgava), Valsts ģeoloģijas dienests, Latvija
137. Moens, L., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. 1997. Enhancement of total oxidation of isobutene on bismuth-promoted tin oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 46(1–2), 93–99
138. Moulin, V., Moulin, C. 1995. Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear waste disposal. *Applied Geochemistry*, 10, 573–580
139. Murakami, K., Yamada, T., Fuda, K., Matsunaga, T., Nishiyama, Y. 1997. The cation exchange properties of the heat-treated Australian brown coal in the water-organic compounds mixed solutions. *Fuel*, 76(12), 1085–1090
140. Nakayasu, K., Fukushima, M., Sasaki, K., Tanaka, S., Nakamura, H. 1999. Comparative studies of the reduction behavior of chromium(VI) by humic substances and their precursors. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(6), 1085–1090
141. Newton, K., Amarasiriwardena, D., Xing, B. 2006. Distribution of soil arsenic species, lead and arsenic bound to humic acid molar mass fractions in a contaminated apple orchard. *Environmental Pollution*, 143, 197–205
142. Nomals, P. 1943. Vidzemes un Latgales purvu apskats. Zemes bagātību pētīšanas institūts, IV (1). Rīga, 486



143. Nordén, M., Ephraim, J.H., Allard, B. 1993. The binding of strontium and europium by an aquatic fulvic acid – ion. Exchange distribution and ultrafiltration studies. *Talanta*, 40, 1425–1432
144. Nusbaums, J., Rieksts, I. 1997. Purvi. Grām. G. Kavacs (red.). *Latvijas daba: enciklopēdija*. 4. sēj. Rīga, Latvijas enciklopēdija, 195–199
145. Odén, S. 1919. *Die Huminsäuren*. *Kolloidchem. Beih.*, 11, 75–260
146. Pansu, M., Gantheyron, J. 2006. *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Berlin: Springer, 993
147. Pédrot, M., Le Boudec, A., Davranche, M., Dia, A., Henin, O. 2011. How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 75–85
148. Peña, M.M., Lee, J., Thiele, D.J. 1999. A delicate balance: homeostatic control of copper uptake and distribution. *Journal of Nutrition*, 129, 1251–1260
149. Pertusatti, J., Prado, A.G.S. 2007. Buffer capacity of humic acid: thermodynamic approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 484–489
150. Peschel, G., Wildt, T. 1988. Humic substances of natural and anthropogenic origin. *Water Research*, 22(1), 105–108
151. Pettersson, C., Ephraim, J., Allard, B. 1994. On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwater and surface waters. *Organic Geochemistry*, 21(5), 443–451
152. Peuravuori, J. 1992. Isolation, fractionation and characterization of aquatic humic substances. Does a distinct humic molecule exist. *Finnish Humus News*, 4(1), 1–334
153. Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S. 1994. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). *Analytica Chimica Acta*, 284, 525–537
154. Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Goncalves, M.L.S.S., van der Weijde, M., van Leeuwen, H.P. 1996a. Comparison between polarographic and potentiometric speciation for cadmium/humic systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 410, 61–68
155. Pinheiro, J.P., Mota, A.M., d'Oliveira, J.M.R., Martinho, J.M.G. 1996b. Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 329, 15–24
156. Prado, A.G.S., Torres, J.D., Martins, P.C., Pertusatti, J., Bolzon, L.B., Faria, E.A. 2006. Studies on copper(II)- and zinc(II)-mixed ligand complexes of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 585–588
157. Proestos, C., Komaitis, M. 2006. Ultrasonically assisted extraction of phenolic compounds from aromatic plants: comparison with conventional extraction techniques. *Journal of Food Quality*, 29(5), 567–582
158. Provenzano, M.R., D'Orazio, V., Jerzykiewicz, M., Senesi, N. 2004. Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources. *Chemosphere*, 55, 885–892
159. Purmalis, O., Kļaviņš, M. 2009. Trace elements and their speciation analysis in humic substances using total reflection X-Ray fluorescence. *Latvian Journal of Chemistry*, 2, 147–156
160. Purmalis, O. 2015. *Kūdras humusvielas: to sastāvs un to veidošanas ietekmējošie faktori*. Rīga, Latvijas Universitāte
161. Randle, K., Hartmann, E.H. 1995. Applications of the continuous-flow stirred cell (CFSC) technique: II. The adsorption behaviour of Na, Cs, Sr, Cu, Ni and Pb on humic acids. *European Journal of Soil Science*, 46, 303–315
162. Rashid, M.A. 1985. *Geochemistry of marine humic substances*. N.Y.: Springer, 300
163. Rice, J.A., MacCarthy, P. 1989. Isolation of humin by liquid-liquid partitioning. *Science of the Total Environment*, 81/82, 61–69

164. Riise, G., Salbu, B. 1989. Major and trace elements in standart and reference samples of aquatic humic substances determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). *The Science of the Total Environment*, 81/82, 137–142
165. Ringqvist, L., Holmgren, A., Oborn, I. 2002. Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. *Water Research*, 36, 2394–2404
166. Ritchie, J.D., Perdue, E.M. 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 85–96
167. Sachs, S., Bernhard, G. 2011. Humic acid model substances with pronounced redox functionality for the study of environmentally relevant interaction processes of metal ions in the presence of humic acid. *Geoderma*, 132–140
168. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H., Aldinger, F. 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1801–1826
169. Sannino, F., Spaccini, R., Savy, D., Piccolo, A. 2013. Remediation of highly contaminated soils from an industrial site by employing a combined treatment with exogeneous humic substances and oxidative biomimetic catalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 55–62
170. Scatchard, G. 1949. The attraction of proteins of small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 61, 660–672
171. Schindler, D.W., Curtis, P.J. 1997. The role of DOC in protecting freshwaters subjected to climatic warming and acidification from UV exposure. *Biogeochemistry*, 36, 1–8
172. Schlesinger, W.H. 1991. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. London: Academic Press, 443
173. Schnitzer, M. 1978. Humic substances: chemistry and reactions. In: Schnitzer, M., Khan, S. U. (eds.) *Soil organic matter*. Amsterdam: Elsevier, 1–64
174. Schnitzer, M. 1982. Organic matter characterization. In: Miller, R.H., Keeney, D.R. (eds.) *Methods of Soil Analysis. Agronomy series No. 9*. American. Society of Agronomy, Madison, W.I., 361–363
175. Schubert, J. 1948. The use of ion exchangers for the determination of physical – chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution; theoretical. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53, 340–350
176. Schulten, H. R., Schnitzer, M. 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 29–30
177. Schulten, H.R. 1996. A new approach to the structural analysis of humic substances in water and soils. In: Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B. (eds). *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure and Environmental Role, ACS Symposium Series, No. 651*. Washington, DC: American Chemical Society, 42–56
178. Senesi, N., Sakellariadou, F. 1984. Structural and functional chemical properties of marine and coastal sedimentary humic acids. *Environment International*, 20(1), 3–9
179. Senesi, N. 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. *Analytica Chimica Acta*, 232, 51–75
180. Shaker, M.A., Albishri, H.M. 2014. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. *Chemosphere*, 111, 587–595
181. Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M., Du, S. 2009. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 136–140
182. Shotyk, W. 2002. The chronology of antropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *The Science of the Total Environment*, 292, 19–31
183. Silamiķele, I. 2010. *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Rīga, Latvijas Universitāte

184. Silva, S., Baffi, C., Beone, G.M. 1997. Agronomical trials with the use of chromium – containing fertilizers. In: Canali, S. et al., (eds.) *Chromium Environmental Issues*. Franco Angeli, Milan, 83–100
185. Skopintsev, B.A. 1985. The humus of the world ocean waters and the humus of the Earth soil. In: Nikanorov, A.M., Valyashko, M.G. (eds.) *Geochemistry of natural waters*. Leningrad: Hydrometeoizdat, 180–189 (in Russian)
186. Soleimani, M., Hajabbasi, M.A., Afyuni, M., Akbar, S., Jensen, J.K., Holm, P.E., Borggaard, O.K. 2010. Comparison of Natural Humic Substances and Synthetic Ethylenediaminetetraacetic Acid and Nitrilotriacetic Acid as Washing Agents of a Heavy Metal-Polluted Soil. *Journal of Environmental Quality*, 39, 855–862
187. South, I., Robin, G. 1983. *Biogeography and Ecology of the Island of Newfoundland*. Dr W. Junk Publishers, The Hague
188. Sposito, G. 1986. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 16, 193–229
189. Steponkaite, L., Sabiene, N., Hansen, H.C.B., Borggaard, O.K. 2008. Mobilisation of Cu from soils by dissolved natural and processed humic substances. *Ekologija*, 54, 88–92
190. Stern, J.C., Foustoukos, D.I., Sonke, J.E., Salters, V.J.M. 2014. Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects. *Chemical Geology*, 363, 241–249
191. Stevenson, F.J. 1976. Stability constants of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  complexes with humic acids. *Soil Science Society of America Journal*, 40, 665–672
192. Stevenson, F. J. 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. N.Y.: John Wiley and Sons
193. Stevenson F. J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edn. New York: Wiley
194. Szabo, G., Bulman, R.A. 1994. Comparison of adsorption coefficient KOC for soils and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons using a chemically immobilized humic acid column in RP-HPLC. *Journal of Liquid Chromatography*, 17, 2593–2604
195. Syrovetsnik, K., Neretnieks, I., Malmström, M.E. 2007. Accumulation of heavy metals in the Oostriku peat bog, Estonia: Determination of binding processes by means of sequential leaching. *Environmental Pollution*, 147(1), 291–300
196. Syrovetsnik, K. 2005. Long-term metal retention processes in a peat bog: field studies, data and modelling. Doctoral thesis. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
197. Swift, R.S. 1989. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (eds.) *Humic Substances: II. In search of structure*. Chichester: Wiley, 449–465
198. Szalay, A., Szilagy, M. 1967. The association of vanadium with humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 1–6
199. Tamamura, S., Nagao, S., Yamamoto, M. 2012. Molecular-size distribution (MSD)-dependent fluorescence quenching of humic substances by complex formation with Eu(III) for different fluorophores. *Humic Substances Research*, 9(1), 17–24
200. Tamamura, S., Ohashi, R., Nagao, S., Yamamoto, M., Mizuno, M. 2013. Molecular-size-distribution-dependent aggregation of humic substances by Na(I), Ag(I), Ca(II), and Eu(III). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 9–15
201. Tan, K.H. 1982. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York
202. Tan, K.H. 1993. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York, 229–243
203. Tan, K.H. 2005. *Soil sampling, preparation, and analysis*. Second Edition. New York: Taylor & Francis Group, 623

204. Thurman, E.M., Malcolm, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental Science & Technology*, 15, 463–466
205. Thurman, E.M. 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht: Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Publishers
206. Tipping, E., Hilton, J., James, B. 1988. Dissolved organic matter in Cumbrian lakes and streams. *Freshwater Biology*, 19, 371–378
207. Tipping, E. 2002. *Cation binding by humic substances*. Cambridge: University press, 434
208. Tombácz, E. 2002. Adsorption from Electrolyte Solutions, Ch.12. In: Tóth, J. (eds.) *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker, New York, 711–742
209. Traina, S.J., Novak, J., Cmeck, N.E. 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percentage of aromatic carbon content of humic acids. *Journal of Environmental Quality*, 19, 151–153
210. Tsutsuki, K., Kuwatsuka, S. 1978. Chemical studies on soil humic acids. III. Nitrogen distribution in humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, 24(4), 561–570
211. Vandenbroucke, M., Pelet, R., Debyser, Y. 1985. Geochemistry of humic substances in marine sediments. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (eds.) *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. New York: Wiley, 249–273
212. van der Merwe, D., Pickrell, J.A. 2012. Nanomaterials toxicity. In: Gupta, R.C. (eds.) *Veterinary Toxicology: Basic & Clinical Principles 2<sup>nd</sup> edition*. Elsevier/Academic Press, New York, 83–390
213. Venkataraman, C., Negi, G., Sardar, S.B., Rastogi, R. 2002. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion. *Journal of Aerosol Science*, 33(3), 507–518
214. Vile, M.A., Wieder, R.K., Novak, M. 1999. Mobility of Pb in sphagnum-derived peat. *Biogeochemistry*, 45, 35–52
215. Vinichuk, M., Johanson, K.J., Rydin, H., Rosén, K. 2010. The distribution of <sup>137</sup>Cs, K, Rb and Cs in plants in a Sphagnum-dominated peatland in eastern central Sweden. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(2), 170–176
216. Visser, S.A. 1983. Application of van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material. *Environmental Science & Technology*, 17, 412–417
217. Walker, M.J.C., Lowe, J.J. 1981. Postglacial environmental history of Rannoch Moor, Scotland III. early- and mid-Flandrian pollen stratigraphic data from sites on western Rannoch Moor and near Fort William. *Journal of Biogeography*, 8(6), 475–491
218. Weber, H.J. 1988. Binding and transport of metals by humic materials. Humic substances and their role in the environment. In: Frimmel, H., Christman, F. (eds.) Wiley J. & Sons, 165–178
219. Weiss, D., Shotyk, W., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Kramers, J.D. 1999. Atmospheric Pb depositions since the Industrial Revolution recorded by five Swiss peat profile: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environmental Science and Technology*, 33, 1340–132
220. Weiss, D., Shotyk, W., Rieley, J., Page, S., Gloor, M., Reese, S., Martinez-Cortizas, A. 2002. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), 2307–2323
221. Wershaw, R.L. 1986. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil – water or sediment – water systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 29–45
222. Wilkinson, A.E., Hesketh, N., Higgo, J.J.W., Tipping, E., Jones, M.N. 1993. The determination of the molecular mass of humic substances from natural waters by analytical ultracentrifugation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 19–28

223. Xu, D., Xu, J., Wu, J., Muhammad, A. 2006. Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. *Chemosphere*, 63, 344–352
224. Yamaguchi, T., Hayashi, H., Yazawa, Y., Uomori, M., Yazaki, F., Bambilov, N.N. 1998. Comparison of basic characteristics of humic acids extracted from peats and other sources. *International Peat Journal*, 8, 87–94
225. Yasuai, K., Tuziuti, T., Iida, Y. 2005. Dependence of the characteristics of bubbles on types of sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(1–2), 43–51
226. Yoon, H.T., Hichung, M., Seung, M.P., Joong, G.C., Paul, J.C. 1993. Application of laser induced photoacoustic spectroscopy in the investigation of interaction of neodymium (III) with water-soluble synthetic polymer. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 14, 574–578
227. Zaccone, C., Coccozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., Miano, T.M. 2007a. Enrichment and depletion of major and trace elements, and radionuclides in ombrotrophic raw peat and corresponding humic acids. *Geoderma*, 141(3–4), 235–246
228. Zaccone, C., Miano, T.M., Shotyk, W. 2007b. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. *The Journal of Organic Chemistry*, 38, 151–160
229. Zaccone, C., Coccozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., Miano, T.M. 2008. Distribution of As, Cr, Ni, Rb, Ti and Zr between peat and its humic fraction along an undisturbed ombrotrophic bog profile (NW Switzerland). *Applied Geochemistry*, 23, 25–33
230. Zaccone, C., Soler-Rovira, P., Plaza, C., Coccozza, C., Miano, T.M. 2009. Variability in As, Ca, Cr, K, Mn, Sr, and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , and  $\text{NaOH}+\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1/3), 987–994
231. Zhang, W., Rattanadompol, U., Li, H., Bouchard, D. 2013. Effects of humic and fulvic acids on aggregation of  $\text{aq}/\text{nC}_{60}$  nanoparticles. *Water Research*, 47(5), 1793–1802
232. Zhou, D.-M., Deng, C.-F., Cang, L., Alshawabkeh, A. 2005a. Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere*, 61, 519–527
233. Zhou, P., Yan, H., Gu, B. 2005b. Competitive complexation of metal ions with humic substances. *Chemosphere*, 58(10), 1327–1337
234. Ziechmann, W. 1994. *Humic substances*. Mannheim: BI Wissenschafts Verlag
235. Ладонин, Д.В., Марголина, С.Е. 1997. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами. *Почвоведение*, 7, 806–811
236. Ларина, Н.К., Касаточкин, В.И. 1966. Спектральные методы исследования гумусовых веществ почвы. Физико-химические методы исследования почв. М.: Наука, 171–199
237. Орлов, Д. 1990. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. Москва, Издательство Московского Государственного Университета
238. Орлов, Д., Садовникова, Л.К., Саврова А.Л. 1995. Сравнительное изучение сорбционного поглощения тяжелых металлов гуминовой кислотой различного происхождения. Доклады РАН, сер. “Геохимия”, 345(4), 535–537

### **Elektroniskie resursi:**

*Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples* 2014. Sk. 21.02.2014. Pieejams <http://www.humicsubstances.org/elements.html>  
Atsauce tekstā (Humic substances, 2014)



UNIVERSITY OF LATVIA  
FACULTY OF GEOGRAPHY AND EARTH SCIENCES  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCE



Diāna Dū dare

**THE INTERACTION BETWEEN  
PEAT HUMIC ACIDS AND METALS**

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

Submitted for the degree of Doctor of Geography in Environmental Science  
Subfield of Environmental Protection

Rīga, 2015

The research for doctoral thesis was carried out at the Department of Environmental Science, Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia, from 2011 to 2015.



### IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

European Social Fund project „Support for Doctoral Studies at University of Latvia”

No. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004

National Research Programme of Latvia “Forest and Subsoil Exploration, Sustainable Use – New Products and Technologies (ResProd)”

European Social Fund project “Interdisciplinary team of young scientists for research of bog resources, sustainable use and protection in Latvia (PuReST)”

No. 2014/0009/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044

Supervisor: prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

Reviewers:

prof. *Dr. chem.* **Arturs Viksna**, University of Latvia, Latvia;

*Dr. biol.* **Anita Osvalde**, Institute of Biology, University of Latvia, Latvia;

*Dr. geol.* **Juris Soms**, Daugavpils University, Latvia.

The thesis will be defended at the public session of the Doctoral Committee of Environmental Science, University of Latvia, at the Faculty of Geography and Earth Sciences of the University of Latvia (Alberta Street 10, Riga, Latvia) on June 30, 2015 at 14:00.

The thesis is available at the Library of the University of Latvia (Raiņa blvd. 19, Riga, Latvia).

Chairman of the Doctoral Committee:

prof. *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**

Secretary of the Doctoral Committee:

assoc. prof. *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**

© University of Latvia, 2015

© Diāna Dūdare, 2015

ISBN 978-9934-18-015-6



## ANNOTATION

The doctoral thesis deals with peat humic acids (HA), their ability to bind with metallic elements, depending on the structure of HA's, as well as distribution of metal content in peat humic acids comparing with peat and factors affecting it. Humic acids isolated from peat of Eipurs, Dzelve and Dizpurvs bogs were studied, as well humic acids of different origin. Spectral analysis methods were used to study the interaction between humic acids and metal ions (Fourier infrared transform spectroscopy, total-reflection X-ray fluorescence, atomic absorption spectrometry), in line with potentiometry and complex study of properties of humic acids. During the study it was found that the variability of metal content in peat humic acids of Dzelve, Dizpurvs and Eipurs bogs depend on the peat composition, characteristics of the botanical composition, peat decomposition degree, as well as an elemental composition of humic acids. The ability to form complexes with different metal ions depends on the concentration of functional groups and other parameters characterizing the structure of HA's.

**Keywords:** peat, humic acids, metals, complex formation, pollution

## CONTENTS

<b>ANNOTATION .....</b>	<b>125</b>
<b>GENERAL OVERVIEW OF THE WORK .....</b>	<b>127</b>
<b>1. LITERATURE REVIEW .....</b>	<b>132</b>
1.1. Humic substances, their formation and properties .....	132
1.2. Structure of humic substances .....	134
1.3. The interaction between humic substances and metal ions .....	135
1.4. Metals in humic substances .....	136
<b>2. MATERIALS AND METHODS .....</b>	<b>138</b>
2.1. Sampling .....	138
2.2. Materials .....	139
2.3. Isolation and characterization of humic acids .....	139
2.4. Data statistical treatment .....	141
<b>3. RESULTS AND DISCUSSION .....</b>	<b>142</b>
3.1. Characterization of studied humic acids .....	142
3.1.1. Characterization of peat properties of studied bogs .....	142
3.1.2. Elemental composition of peat humic acids .....	144
3.2. Metal content in the studied peat humic acids .....	148
3.3. Characterization of complex forming between humic acids and metals .....	150
3.4. Complex forming ability of humic acids, using potentiometry .....	153
3.4.1. Different origin humic substance – metal complex forming, using potentiometry .....	155
3.4.2. Modified humic substance – metal complex forming, using potentiometry .....	156
3.5. Metal sorption onto humic substances .....	157
3.5.1. Metal sorption onto immobilized humic substances .....	157
3.5.2. Sorption of different origin humic substances onto nanoparticles .....	158
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>160</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>161</b>

---

## GENERAL OVERVIEW OF THE WORK

### ***Introduction***

Humic substance (HS) is a decomposition product of organic matter, which is associated with decay processes of living organic matter in environment and related to accumulation of refractory organic matter. HS mainly are found in soil, surface waters, waste waters, compost, marine and lake sediments, peat, coal shale and lignite (Stevenson, 1994).

The transformation of living organic matter in long-lasting process, as humic substances (HS), humic acids (HA), fulvic acids and humin, is an integral cycle part in carbon biogeochemical circulation. Furthermore, the humification plays an important role in diagenesis of fossil carbon deposits (Houghton, 2003), but humification conditions affect the structure and properties of humic substances.

The ability of HS to interact with metal ions plays an important role in the environment. The ability of HS to accumulate metallic and non-metallic elements is dependent on ion ability to bind with functional groups (carboxyl-, phenolic hydroxyl-, etc.) in the HS molecules, binding of chemical elements in the complex form (Fang et al., 2015).

Humic substances play an important role in soil fertility and plant supply with nutrients. Plants that grow in soils, abundant with humin, humic acids and fulvic acids are less prone to environmental stress, they are healthier and more productive. The significance of HS in relation to soil fertility and plant supply with nutrients, is associated with many functions of HS, as these complex organic compounds are involved in circulation processes of substances and energy. HS is also a source of energy for soil organisms, their compounds provide minerals to soil microorganisms and for many soil animals (Kanaparthi and Conrad, 2015).

There is no direct evidence of the adverse effects of HS on human health. Humic substances provide yellowish to brownish colour to water at their higher concentrations. The presence of HS in drinking water may be associated with natural sources, and can also refer to the pollution of surface waters. Since humic substances have the ability to adsorb a variety of organic compounds, many metals that can be found in water, can associate with aquatic humic substances, which can reduce the bioavailability of metals in water.

Since humic substances are forming in different environments and from significantly divergent output compounds (precursors), then despite to similar characteristics, their structure depends on the origin. An attention has been paid to this aspect of HS properties (Kļaviņš, 1998). The most notable factors that determine the differences of HS properties are composition of precursor vegetation and characteristics of the environment where the humification processes occur.

From this point of view, peat humic substances occupy a special place, as for example, raised bog peat consists of bryophytes which contain practically no lignin, but is dominated by carbohydrates, and humification takes place during thousands of years (few months in composting process). Hence, peat humic substances differ substantially from another origin HS (Klavins and Purmalis, 2013). On the other hand, peat innovative use and research of complex processing, especially the studies of peat HA's properties are

essential in the context of rational use of natural resources of Latvia. Consequently, the topic of the thesis is actual, as the nature of interaction between peat humic acids and metal ions has not been investigated yet, depending on the properties of humic acids.

### ***Aim of the thesis***

The aim of the thesis is to study how the structure, origin and properties of humic acids affect their interaction with metallic elements and compare humic acids of multifarious origin, as well as the nature of their interaction with metals.

### ***Tasks of the thesis***

- study the nature of interaction between peat humic acids and metals, accomplish a research of complex forming nature,
- analyze the metal content in humic acids of varied origin and distribution of metals in peat humic acids,
- characterize the nature of interaction between humic acids of different origin with metal ions,
- study the ability of humic acids to absorb metals,
- analyze the sorption capability of metal – HA's complexes.

### ***Hypothesis***

The ability of humic acids to interact with metallic elements depends on their structure, origin and characteristics.

### ***Scientific novelty and practical importance of the thesis***

- a complex investigation of interaction nature between peat humic acids and metal ions depending on several factors such as peat composition of studied bogs, botanical composition and degree of decomposition, as well as elemental composition of humic acids,
- humic acids are a key factor of metal accumulation and their distribution in peat,
- a high ability of complex forming of humic acids is substantial in the remediation of environment, as humic acids bind effectively metal ions, reducing the toxicity and mobility of metals in the soil,
- research on peat humic acids and metal ion interaction could be used for pollution forecasting in local or regional level.

### ***Approbation***

The results of the doctoral thesis are published in 10 scientific articles. The results of the research work have been presented in 23 reports at international conferences and in 5 reports at local conferences in Latvia.

### ***Scientific publications***

1. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. A study on kinetics of lead, zinc, iron, copper and nickel onto immobilized humic substances. *SGEM 2014 GeoConference Proceedings on Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems*, 3–10

2. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. Immobilized humic substances as sorbents for trace element removal. *SGEM 2014 GeoConference Proceedings on Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems*, 161–168
3. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Complex-forming properties of peat humic acids from a raised bog profiles. *Journal of Geochemical Exploration*, 129, 18–22
4. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Changes in the humic acid-metal complex-forming characteristics depending on the humification degree. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(2a), 604–613
5. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Peat humic substances as sorbent for nanomaterials. *SGEM 2013 GeoConference Proceedings on Nano, Bio- and Green- Technologies for a Sustainable Future*, 67–74
6. **Dudare, D.**, Klavins, M., Purmalis, O., Silamikele, I. 2013. Accumulation of major and trace elements in raised bog peat and peat humic acids. *SGEM 2013 GeoConference Proceedings on Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems*, 481–488
7. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Raised bog peat humic acid elemental composition: trends of changes and related factors. *Polish Journal of Soil Science*, 45(2), 147–164
8. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Changes in the humic acid – metal complexation characteristics depending on humification degree. *Latvian Journal of Chemistry*, 3, 228–237
9. Klavins, M., **Dudare, D.**, Zicmanis, A. 2012. Sulphur containing derivatives of humic substances and their use for remediation of contaminated environments. *Scientific Journal of Riga Technical University, Series: Material Science and Applied Chemistry*, 26, 115–119
10. **Dudare, D.**, Purmalis, O., Klavins, M. 2011. A study of major and trace element accumulation in humic acids. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference on Environment. Technology. Resources*, 1, 76–82

#### **Reports presented at international conferences**

1. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2015. The interaction between humic substances and metals, depending on structure and properties of humic substances. The 4<sup>th</sup> International Conference on Environment, Energy and Biotechnology ICEEB 2015, Madrid, Spain
2. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2015. Influencing factors of chemical element accumulation in peat and peat humic substances. In: Abstracts of the 9<sup>th</sup> International Scientific Conference “Vital Nature Sign 2015”, Kaunas, Lithuania, 101
3. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. The interaction between humic substances and metals, depending on structure and properties of humic substances. In: Abstracts of the 17<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society “Natural Organic Matter: Structure-dynamics. Innovative applications”, Ioannina, Greece, 11–12
4. Klavins, M., Ansonė, L., **Dudare, D.** 2014. Interaction between humic substances and xenobiotics: is the origin and structure of humic matter be of importance. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> European Chemistry Congress, Istanbul, Turkey
5. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. A study on kinetics of lead, zinc, iron, copper and nickel onto immobilized humic substances. In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014, Albena, Bulgaria

6. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. Immobilized humic substances as sorbents for trace element removal. In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014, Albena, Bulgaria
7. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2014. Synthetic humic substances and their use for remediation of contaminated environments. In: Geophysical Research Abstracts of EGU 2014 (*European Geosciences Union*) General Assembly, Vienna, Austria
8. **Dudare, D.**, Kruminis, J., Stankevica, K., Klavins, M. 2013. Humic substances as sorbents for removal of metals. In: Abstracts of the 18<sup>th</sup> Scientific conference "EcoBalt 2013", Vilnius, Lithuania, 48
9. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. The impact of structure's and properties of humic substances on their interaction with environmental pollutants. In: International Workshop "Peat and humic substances and their application", Riga, Latvia, 13
10. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Humic substances as natural nanomaterials. In: Proceedings of the 44<sup>th</sup> IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey
11. Vincevica-Gaile, Z., Stapkevica, M., **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Metal uptake and bioavailability: from soil to food through crops. In: Proceedings of the 44<sup>th</sup> IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey
12. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2013. Peat humic substances as sorbent for nanomaterials. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013, Albena, Bulgaria
13. **Dudare, D.**, Klavins, M., Purmalis, O., Silamikele, I. 2013. Accumulation of major and trace elements in raised bog peat and peat humic acids. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013, Albena, Bulgaria
14. Klavins, M., Ansonė, L., Robalds, R., **Dudare, D.** 2013. Peat and its modification products as sorbents for removal of metals, metalloids and nonmetallic elements. In: Geophysical Research Abstracts of EGU 2013 (*European Geosciences Union*) General Assembly, Vienna, Austria
15. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Peat humic acids complex forming properties influenced by peat humification. In: Abstracts of the 17<sup>th</sup> Scientific conference "EcoBalt 2012", Riga, Latvia, 23
16. Klavins, M., Purmalis, O., Sire, J., **Dudare, D.** 2012. Why humification so much differs in different environment: genesis of properties of peat humic substances. In: Abstracts of International Conference "Humus forms and biologically active compounds as indicators of pedodiversity", Tartu, Estonia, 18
17. **Dudare, D.**, Klavins, M., Vincevica-Gaile, Z. 2012. Peat humic acids and their complex forming properties depending on peat humification. In: Abstracts of Sino-European Symposium on Environment and Health SESEH 2012, Galway, Ireland, 75
18. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Major and trace elements in humic acids from raised bog peat profiles in Latvia. In: Abstracts of the 14<sup>th</sup> International Peat Congress "Peatlands in Balance", Stockholm, Sweden, 142

- 
19. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2012. Peat humic acids and their complex forming properties as influenced by peat humification. In: Geophysical Research Abstracts of EGU 2012 (*European Geosciences Union*) General Assembly, Vienna, Austria
  20. **Dudare, D.**, Klavins, M. 2011. Major and trace element concentrations in peat humic acids and their complex forming properties. In: Proceedings of International Conference "Molecular Aspects of Humic Substances and Biological Functionality in Soil Ecosystems", Naples, Italy, 9
  21. Purmalis, O., **Dudare, D.**, Klavins, M. 2011. Comparison of major and trace elements in humic acids and peat in two ombrotrophic bogs in Latvia. In: Proceedings of International humic substances society 13<sup>th</sup> Nordic-Baltic symposium, Oscarsborg, Norway, 40
  22. **Dudare, D.**, Purmalis, O., Klavins, M. 2011. Distribution of major and trace element in humic acids from raised bog peat profiles in Latvia. In: Proceedings of the 9<sup>th</sup> International conference "Humic Substances in Ecosystems", Karpacz, Poland, 54
  23. **Dudare, D.**, Purmalis, O., Klavins, M. 2011. A study on the interaction between humic acids and metallic ions. In: Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources", Rezekne, Latvia

# 1. LITERATURE REVIEW

## 1.1. Humic substances, their formation and properties

Chemical elements in the environment are involved in continual transformation processes, as well in the life cycles of matter, called the matter biogeochemical cycles (Hedges, 1992). A special place among the elements take carbon biogeochemical cycles (Fig. 1.1), as carbon is a forming element of all living organisms, but at the same time it affects the Earth's climate and other element cycles (Schlesinger, 1991).

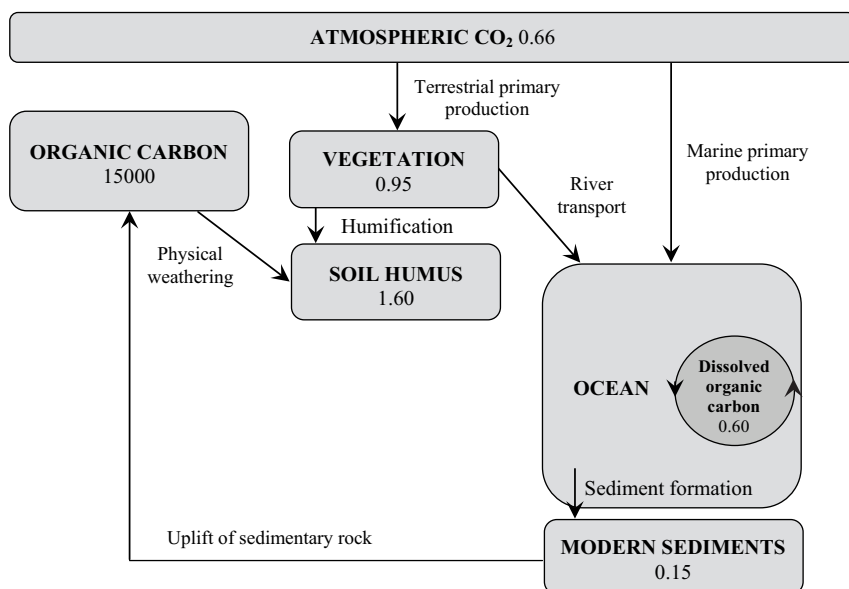


Figure 1.1. The global organic carbon cycle (units,  $10^{15}$  g C year<sup>-1</sup>) (Hedges, 1992)

The processes of biosynthesis affect the carbon cycle, and the living organic matter, also processes of decomposition are forming, as a result the part of organic matter returns into the cycle, but some part is formed by resistant organic compounds (they may persist for several hundred thousand years) (Hedges, 1992). Naturally occurring resistant organic compounds called humic substances constitute significant carbon storage in the environment.

Humic substances form the main mass of soil, water and fossil carbon-containing sediments, as peat, sapropel, brown coal (Stevenson, 1994). The approximate quantity of humic substances consists around  $2-3 \times 10^{10}$  tonnes on the Earth (Jones and Bryan, 1999), therefore HS can be considered as the most common organic matter in the environment. The largest reserves of HS are found in the dissolved form in the World Ocean, also humic substances form soil organic matter (Ziechman, 1994).



The largest part (99.95%) of the Earth's carbon reserves is stored in sedimentary rock deposits. A significant amount of carbon cumulate in soils, natural waters, as well humic substances (Tipping, 2002).

Peat humic substances constitute a major proportion of soil organic matter, they have a key role in environmental processes, involved in carbon geochemical chain.

There are several opinions about formation process of humic substances. Stevenson (Stevenson, 1994) considered that natural organic matter in soils mainly consist of remains of living organisms that occur in the top layer of the soil, as well as plant debris, soil biomass (microorganisms that live in the soil, etc.) and humus. Plant residues in bogs mostly consist of organic matter, wherein humic substances represent a major proportion. Stevenson HS defined as substance with a relatively high molecular weight, from yellow to black colour, which forms in secondary synthesis reactions (Stevenson, 1994).

Humic substances form three main fractions (humic acids, fulvic acids, humin), that differ in their solubility and absorption properties. Humic acids (HA) are soluble in bases, but practically insoluble in acids, whereas fulvic acids dissolve in both, unlike humin which is insoluble.

Humic acids with minerals, melanin, hydrocarbons may form humin (Stevenson, 1994). Humic acids and humin are chiefly located in soils and sediments in the form of solid phase, while fulvic acids are mobile and form the majority of dissolved organic matter in natural waters (Tipping, 2002).

Due to the development of modern analytical methods, it is possible to study HS and their properties more widely. One of the key characteristics of HS, is their elemental composition, that let to assess the importance of the basic elements regarding to formation of humus macromolecules and is possible to characterize, how the origin of humus affects its composition and structure.

The elemental composition can be used to calculate atomic ratios, for example, O/C, N/C, H/C. The application of van Krevelen diagram allows to define the relationship between composition of elements and origin of HS, and may also determine the dehydration or oxidation degree of HS (Pettersson et al., 1994; Visser, 1983).

The characteristics, as atomic ratio H/C versus O/C, total acidity and molecular weight allow to determine the degree of humification process, and the extent to which plant residues are modified into biochemically stable and more condensed aromatic structures.

Functional groups such as carboxylic groups, hydroxyl-, methoxyl-, aldehyde groups, etc. play a key role in the structure of humic substances, therefore, several methods have been developed for their determination. Acetylation using acetic anhydride is recommended for determination of hydroxylic group content (Tan, 2005).

The elemental composition of HS is widely studied, furthermore, the elemental analysis historically was one of the main method to describe HS (Kononova, 1966; Орлов, 1990). The data of elemental composition of HS can be applied for characterization of the structure and number of basic elements. The elemental composition of humic acids for 98–100% consists of carbon (C), hydrogen (H), oxygen (O), nitrogen (N), sulphur (S) and phosphorus (P), excluding ash content (Ziechmann, 1994). The elemental composition of HS is affected by their origin, seasonal conditions and other factors, therefore, the elemental composition of HS, extracted from multifarious sources, is noticeably different.

## 1.2. Structure of humic substances

Humic substances have heterogeneous structure, wherein their composition varies depending on extraction place. Improvement of knowledge about the formation of HS and development of new research methods have changed perceptions of structure of HSs molecules. Several models of possible structure of HSs molecule have been developed.

Leenheer and co-authors (Leenheer et al., 1989) offer a number of models, wherein an approximate molecular mass reaches  $800 \text{ g mol}^{-1}$  of described compounds, characterized by small size molecules. Conversely, Schulten (Schulten, 1996) offers a three-dimensional form of structure of HA, wherein content of carbon reaches more than 67% and content of oxygen not less than 25%. There are several structures of HS molecule, where bonds between cations can form. Functional groups, such as carboxylic groups and phenolic hydroxyl groups constitute a high concentration in the content of HS molecule (Tipping, 2002).

Schulten and Schnitzer (Schulten and Schnitzer, 1993) developed a model of humic acids (Fig. 1.2) based on the results of spectrophotometry, degradative methods (chemical, oxidative and reducing degradation) wherein the macromolecule's generalized formula of developed model is  $\text{C}_{308}\text{H}_{328}\text{O}_{90}\text{N}_5$ .

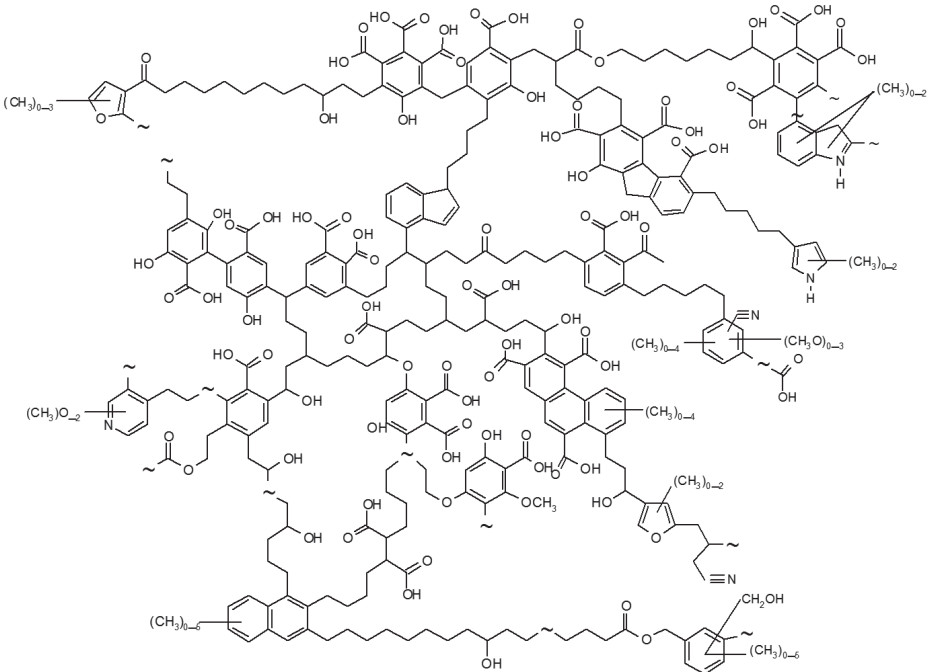


Figure 1.2. Macromolecule of humic acid (Schulten and Schnitzer, 1993)

Polymeric nature structural elements form molecule of humic substance, namely, a high number of individual compounds, which contains groups as -COOH, -OH (phenolic and alcoholic), -CH<sub>2</sub>-, -O-, -NH-, and others (Stevenson, 1982).

Increasingly, new insights are offered in the development of structure models of humic and fulvic acids, supplemented by new concepts. Currently, a type of model that fully will reflect all properties of HS and existing notions of organic matter humification, also biological degradation processes, has not been developed for present. The formation process of proposed structures as well have not been fully explained, thereby studies on HSs structure and properties could be one of the main HS research question in the future. The main role of continuation of research of HSs structure models is associated with a need to explain the interaction between HS and other substances, for instance, metal ions and their complexes, and give a better understanding of HSs meaning in the environmental processes.

### 1.3. The interaction between humic substances and metal ions

Humic substances have the ability to bind with metal ions in considerable concentrations, in addition, only part of the binding capacity is determined by ion exchange reactions, and the rest part is provided by the ability of complex formation. HSs surface area (~2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) is significantly higher than other mineral surface in the environment, that affects the intensity of interaction between humic acids – metal ions (HS-Me) (Weber, 1988). The process of complex formation between HS and metal ions usually occurs very quickly (Choppin and Clark, 1991; Hering and Morel, 1990).

The stability of formed complexes depends on the ring size of chelates (ligands containing more than one functional group) and spatial limits of complex structure (Kļaviņš, 1998). The interaction process between HS and metals may occur by binding to the surface of HS macromolecule. There are several conceptual models (compact layer model, the diffuse double-layer model, etc.), characterizing the binding and charge dissipation per molecule surfaces (Buffle, 1988).

Several methods have been developed to establish stability constants of Me-HS (Boggs et al., 1985), for instance, potentiometry, chromatographic methods, fluorescence quenching. The stability of HSs complexes with metals, as mercury, cadmium, lead, generally is higher and lower with calcium, sodium, magnesium and zinc. The interaction between metal ions and HS is closely related to the presence of metals in aquatic environment. Using above mentioned methods, it is possible to determine different forms of metals, as well as distinguish free or hydrated metal ions from those associated with HS (Weber, 1988).

The first observations with regard to the ability of HS to change the valence of metals were made in 1946 (Heintze and Mann, 1946). Initially, studies were conducted with soil humic substances, including research of properties of aquatic humic substances. These studies initiated an in-depth research of HSs geochemical functions. Dissolved HS are essential for reduction of vanadium compounds (Szalay and Szilagyi, 1967). A number of studies have proved that humic substances are one of the main factors that determine iron valence in watercourses (Kļaviņš, 1998). In parallel with noticed studies, an oxidative

activity of HS was determined. Meisel (Meisel et al., 1979) revealed a capability of HS to oxidize  $\text{Cu}^+$  to  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  to  $\text{Sn}^{+4}$ .

Me-HS complexes have formed due to metal binding process with humic substances, resulting in an altered valence, toxicity and mobility of metals, affecting the geochemical behavior of metals (Dissanayake, 1991). The total binding capacity of HS-metal ions attains from 200 up to 600  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (Rashid, 1985), whereas the greater affinity is determined for fulvic acids with a lower molecular weight (Ledin, 1993).

The impact of humic substances onto metal binding can be observed analyzing concentrations of metals in sediments enriched with rotten substances or in peat. Uranium is enriched for thousands of times in peat, by comparing with swamp waters (Rashid, 1985). The solubility of metals, like silver, gold, platinum, mercury increases due to the presence of humic substances (Baker, 1973), furthermore, it is established that humic substances either increase the solubility of sulphides, carbonates and silicates (Rashid, 1985).

The toxicity of metal ions significantly reduces during HS-Me interaction process and is an important characteristic aspect of HS-Me complexes (Markich et al., 1996). Humic-metal interactions have been dealt with-in several studies, using different methods, as potentiometric titration (Christensen and Christensen, 2000; Markich et al., 1996), spectrophotometry (Yoon et al., 1993), modeling methods (Corinne et al., 2000; Markich et al., 1996), electron paramagnetic resonance (EPR) (Senesi, 1990), and other methods.

#### 1.4. Metals in humic substances

The nature of metal accumulation in humic substances is relatively widely studied (Zaccone et al., 2009; Davies et al., 1997; Fengler et al., 1994; Riise and Salbu, 1989) in different geographical regions, depending on the intensity of pollution load, assessing emission sources with distinctive character (Table 1.1).

Table 1.1

Concentration of trace and major elements ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in the samples of humic acids

Country/region	Elements, $\mu\text{g g}^{-1}$									
	Fe	Pb	As	Cu	Ca	Mn	Cr	Ni	Zn	Ti
Switzerland <sup>1</sup>	57.6	1.2	9.1	13.9	76.9	2.6	1.6	6.1	17.5	16.8
North Sea <sup>2</sup>	–	–	–	447.2	–	157.6	482.2	–	435.7	1030.0
USA <sup>3</sup>	0.5	–	–	–	–	–	11.7	–	2.9	–
Czech Republic <sup>4</sup>	1073.0	8.6	1.0	42.2	211.0	–	11.8	13.1	3.9	–
Poland <sup>5</sup>	79.3	11.0	–	10.2	206.0	1.5	3.1	–	5.1	1.5
The gulf (Spain) <sup>6</sup>	–	41.4	11.6	3715.0	–	7.7	33.0	28.4	195.0	–
Germany <sup>7</sup>	5.3	–	–	0.9	0.3	–	–	0.7	–	–

<sup>1</sup> – (Zaccone et al., 2007a, 2008); <sup>2</sup> – (Fengler et al., 1994); <sup>3</sup> – (Riise and Salbu, 1989); <sup>4</sup> – (Kurková et al., 2004); <sup>5</sup> – (Kyziol et al., 2006); <sup>6</sup> – (De la Rosa et al., 2011); <sup>7</sup> – (Davies et al., 1997)

---

During studies by Italian researcher group in Swiss region, it was concluded that humic substances are the main factor that destines accumulation of metals in peat and its HS, notwithstanding the content of arsenic with HS in peat content correlates rather poorly, that must be taken into account analyzing distribution of non-metallic elements in peat profile (Zaccone et al., 2008).

A number of interconnections in relation to describe the distribution of concentrations of chemical elements has been observed in bog profiles. Potassium and sodium are metals that increased concentrations are found in the upper layers of peat and rapidly reduce the values at a depth of 10–15 cm. Elevated concentrations of Mg, Si, Ca, P, Mn have been found in peat at a depth of 35 cm, and diminish by increasing of depth. In the upper layers of peat (until a depth of 35 cm) have been found 10% of total amount of phosphorus and calcium, while Mn – 60%. Another enlisting that arise from distribution pattern of element concentrations in bog profiles – there are chemical elements, which elevated concentrations have been observed in lower layers of peat (Weiss et al., 2002; Damman, 1978).

Considerably high metal values have been found in the North region (Fengler et al., 1994), where the precipitation containing sea salt aerosols leads to increase the concentrations of definite elements. Visible differences of mean values were observed with values obtained by Norwegian research group (Riise and Salbu, 1989), where the reference humic samples were analyzed, isolated from Suwannee River (USA).

The differences between average element concentrations in peat and river HA affect processes of element accumulation, based on physico- chemical interaction between chemical element ions or their compounds in which form they are, and certain functional groups or structures in HAs molecule. As the composition of humic acids, isolated from river sediments differs from HA isolated from bogs, then the character of element accumulation and amount of concentrations changes considerably (Averett et al., 1994).

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Sampling

Study sites – Dzelve, Dizpurvs and Eipurs bogs – are located in the lowlands, wherein Eipurs and Dzelve bogs are geographically located in the middle part of Latvia, and Dizpurvs Bog – in the western part of Latvia (Fig. 2.1). Field studies and collection of peat samples were carried out during period from 2007 to 2009 (Silamiķele, 2010).

The dissimilarities in conditions of formation and development of studied bogs determined a choice of research areas, as well as studied bogs are located in the regions, that are not directly affected by cross-border pollution dispersion, which suggests that the dispersion of pollutants into humic substances is affected by existing pollution sources in Latvia.

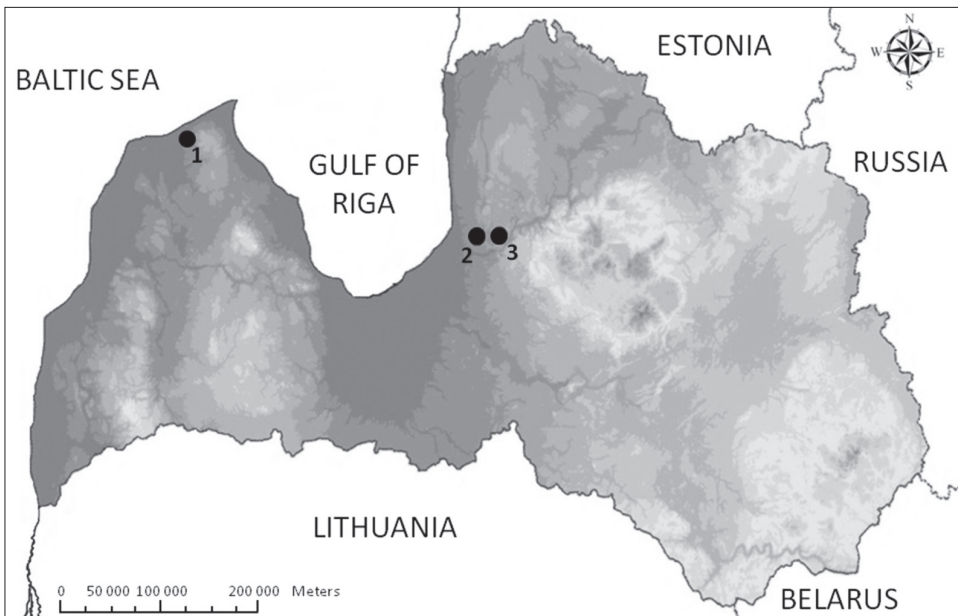


Figure 2.1. Location of studied bogs: 1- Dizpurvs Bog, 2 – Dzelve Bog, 3 – Eipurs Bog

The total area of Eipurs Bog occupies 179 hectares, wherein a raised bog occupies 102 hectares, surrounded by transitional and low type bogs (77 hectares). The most part of Eipurs Bog is surrounded by glaciogenic deposits of the last Great Ice Age; however, there are also remnants of ancient dunes situated on the west side of the bog.

Nowadays Dzelve Bog forms a bog array with Krona Bog, wherein the total area occupies 1315 hectares. Dzelve Bog has developed on sand deposits, but, unlike Eipurs Bog, it was a raised bog from the beginning. A studied bog is surrounded by glaciolimnic

deposits of Weichselian Glaciation in the territory of Latvia, wherein the average depth of subquaternary surface is 30 m (Misāns et al., 2001).

A raised bog occupies the most part of Dizpurvs Bog (121 hectares), where average thickness of peat layer is 1.8 m, while the maximum thickness of peat layer in some places attains 5 m (Silamiķele, 2010).

Dissimilar time of bog formation and age, as well as various environmental conditions, during their formation, promoted the development of a variety of vegetation, thereby peat botanical composition in the research areas is so multifarious.

## 2.2. Materials

Humic acids isolated from peat of Eipurs, Dzelve and Dizpurvs bogs, according to standardized methods (Tan, 2005), were studied, as well as reference samples – *Waskish* and *Pahokee* peat HA – offered by The International humic substance society (IHSS) were compared. For isolation of humic acids, the obtained peat profiles of Dzelve and Eipurs bogs were separated into 10 cm layers, while peat profiles were divided into 20 cm layers of Dizpurvs and Gagu bogs, and humic acids were extracted using the procedures recommended by The International humic substance society (IHSS) (MacCarthy, 1976). Isolation procedure of aquatic HS (Daugava River) was carried by described methods by Thurman and Malcolm (Thurman and Malcolm, 1981). HS of different origin – aquatic, peat, industrial, synthetic – were compared during interaction studies between HA and metal ions, because the efficiency of metal binding depends on the HAs origin. Industrial obtained TEHUM humic substances (Czech Republic) were used in HS-Me interaction studies, as well HS of Dzelve Bog and industrially produced HS were chosen in the synthesis of HS derivatives.

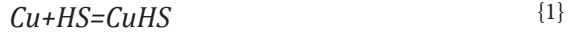
## 2.3. Isolation and characterization of humic acids

**Isolation of humic acids** was carried out by O. Purmalis (Purmalis and Klavins, 2009). Humic substances from peat were isolated using extraction with 0.1 M NaOH solution for 24 hours. The extract, where HS dissolved, was decanted and acidified with concentrated hydrochloric acid until pH 2 and humic acids were precipitated. Acidified solution was filtered, and precipitated humic acids on the filter paper were washed with demineralized water to pH 7. Thereafter, humic acids were dried.

**Elemental analysis (C, H, N, S, O)** was carried out by combustion-gas chromatography technique using an *Elemental Analyzer Model EA-1108* (Carlo Erba Instruments). Obtained elemental composition was used to calculate the elemental ratios H/C, that characterizes aliphatic structures in HS and O/C – oxygen containing structures.

**HS-Me complex forming.** The Consort  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ion selective electrodes (pHoenix Electrode Co.) were used in complexing analysis of the studied HA and metal ions. Electrodes were attached to *Hanna pH 213* microprocessor. Samples were measured by mixing using *Biosan Magnetic stirrer MSH 300*. An electric charge causes ion exchange, and the resulting potential difference is measured.

Complexing stability constants were calculated as follows:



where  $Cu$  –  $Cu^{2+}$  number of moles in solution,  
 $HS$  – number of moles of HS in solution.

$$K = \frac{CuHS}{[Cu] \cdot (HS - CuHS)} \quad \{2\}$$

where  $[Cu]$  – concentration of hydrated  $Cu^{2+}$  in the solution,  
 $K$  – complexing stability constant,  
 $CuHS$  – number of moles, which are linked in complexes (Bresnahan et al., 1978).

General complexing reaction can be described by the following equation:



where  $Me$  – metal ion (compound concentration),  
 $L$  – concentration of ligand (humic substances).

Equilibrium of the reaction depends on several factors, such as HAs concentration of the added metal compound properties, as well as environmental conditions. The reaction equilibrium between metal ions and one or more ligands can be described using complex compound-formation or stability constants –  $K$ :

$$K = \frac{[Me_mL_n]}{[Me]^m [L]^n} \quad \{4\}$$

**The content of trace elements** was measured using total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) and atomic absorption spectrometry (AAS).

To verify the accuracy of measurements using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, the sample analysis was performed with known concentrations of trace elements. A comparison was made using reference material NIST 1640 by National Institute of Standards and Technology, which is representative for polluting elements in the aquatic environment.

**Infrared spectra.** Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded using by Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX, spectra treatment was carried out using program – Spectrum v 5.3.1.

**Total acidity of HA** was measured using an automatic titrator *TitroLine easy* (Schott-Geräte GmbH) (Schnitzer, 1982; Tan, 1982).

**Modification of HA** was adapted by Klavins and Eglite, 2000.

**Synthesis of iron(III) humates.** Peat humic acids were synthesized using iron (III) chloride. The percentage of iron content for obtained ferruginous HS samples was determined using by heat loss method.

**Sorption of metals and nanoparticles onto humic substances.** Sorption studies were performed by atomic absorption spectrometer *PerkinElmer Instrument AAAnalyst 220* with flame atomization. Absorption of Cu, Fe, Zn, Ni, Pb was measured in acetylene-air flame. HS isolated from Gagu Bog peat (layer depth 80–100 cm) and synthetic HS were used.



*The total organic carbon (TOC)* analysis was carried out to compare and verify the obtained sorption data. The total organic carbon ( $\text{mg l}^{-1}$ ) in the solution of HS and metal ions was determined by organic carbon analyzer *Shimadzu TOC-Vcsn* (Shimadzu Scientific Instruments).

## **2.4. Data statistical treatment**

Statistical and graphical data post-processing was performed using by software *Microsoft Office Excel 2007* and Multivariate Data Analysis using PC-ORD version 5 and SPSS Inc. statistical program *SPSS 17*. Correlation analysis was carried out between concentration of major (by distribution) element and trace element in peat and peat HA, as well as Pearson correlation coefficients of chemical elements in the pair correlations were calculated. Metrological parameters, method detection limit (*MDL*) and a quantitative limit or detection limit (*QL*) were determined for each measured metal in analysis of atomic absorption spectrometry.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Characterization of studied humic acids

Within thesis work HA isolated from peat of Eipurs, Dzelve and Dizpurvs bogs, accordingly to standardized methods (Tan, 2005), were studied, as well as reference samples – *Waskish* and *Pahokee* peat HA – offered by The International humic substance society (IHSS) were compared.

HS of different origin – aquatic, peat, industrial, synthetic – were compared during interaction studies between HA and metal ions.

##### 3.1.1. Characterization of peat properties of studied bogs

Peat deposits of Dzelve Bog up to 2 m depth can be characterized as less decomposed, deeper – as medium and well decomposed, by the sediment determined ash content of 1.4 to 4.1% in a raised type peat and 8.2% in fen peat. Water saturation in different peat layers has changed from 89.75% to 95.5% whilst the bog has not been drained (research of Dzelve Bog under the guidance of P. Nomals) (Nomals, 1943).

Dzelve Bog consists of 4 peat types, at the same time 8 peat types form Eipurs and Dizpurvs bogs.

The homogeneous botanical composition of peat and decomposition degree (9–24%) in Dzelve Bog reflect constant wet conditions during the development of the *Sphagnum* moss peat layer, which is similar to nearby Eipurs Bog. A higher decomposition degree of 55–60% (Fig. 3.1) is represented by pine-cotton grass peat in the depth of 340–350 cm. The large proportion of sphagnum moss forms peat with extremely low mineral levels in dry matter (from 0.46 to 1.56%). A relatively high ash content (6.68%) in the depth of 345 to 350 cm, represent generally insignificant proportion of moss in constituting vegetation of raised cotton peat. The botanical composition of peat sediments is characterized by *Sph. fuscum*, *Sph. magellanicum*, *Sph. rubellum*, *Pinus*, *Eriophorum vaginatum*, *Hypnum* and small bushes.

The lowest part of Eipurs Bog is formed by fen wood-grass peat, hypnum and sedge-hypnum peat, layers are covered by transitional type wood peat. The upper part of bog profile is represented by a 3.45 m thick layer of raised bog peat of different type and decomposition degree, while bottom layer (462 cm) is composed of sand.

The botanical composition of peat sediments is represented by *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum*, *Pinus*, *Sph. magellanicum*, *Sph. rubellum*, *Sphagnum angustifolium*, *Carex lasiocarpa*, *Equisetum*, hypnum moss and small bushes. A mismatch of determined plant composition in deeper peat layers of Dzelve and Eipurs bogs can be linked to autogenous formation of both bogs, by gradually forming as raised bogs. Dominant species *Equisetum* represent low moor peat layer in the depth range from 4.70–4.60 m, whilst degree of decomposition reaches a maximum of 60% (Fig. 3.1). The transitional moor peat layer is located in depth range from 3.45–3.35 m. 0.10 m thick peat layer is described as wood transitional moor peat. Wood raised bog peat in the depth range from 3.35–3.05 m do not differ significantly from wood transitional moor peat below – both of them consists

basically from pine remains, however, peat characteristics makes them separated. The rest of the raised bog peat profile consists of the sequence of cotton grasses and *Sphagnum fuscum* mosses.

The lower part of Dizpurvs Bog is formed by fen sedge, sedge-grass, hypnum peat and layers are covered by transitional type sedge-sphagnum peat. The upper part of bog is represented by 2.15 m thick layer of raised cotton-grass, sphagnum-cotton grass peat.

The decomposition degree is 46% (Fig. 3.1.) in the depth of 280 cm represented by transitional zone between sedge-grass peat and sedge peat. The decomposition degree of 45% was determined in the depth of 420 cm represented by sedge-hypnum peat (Silamiķele, 2010).

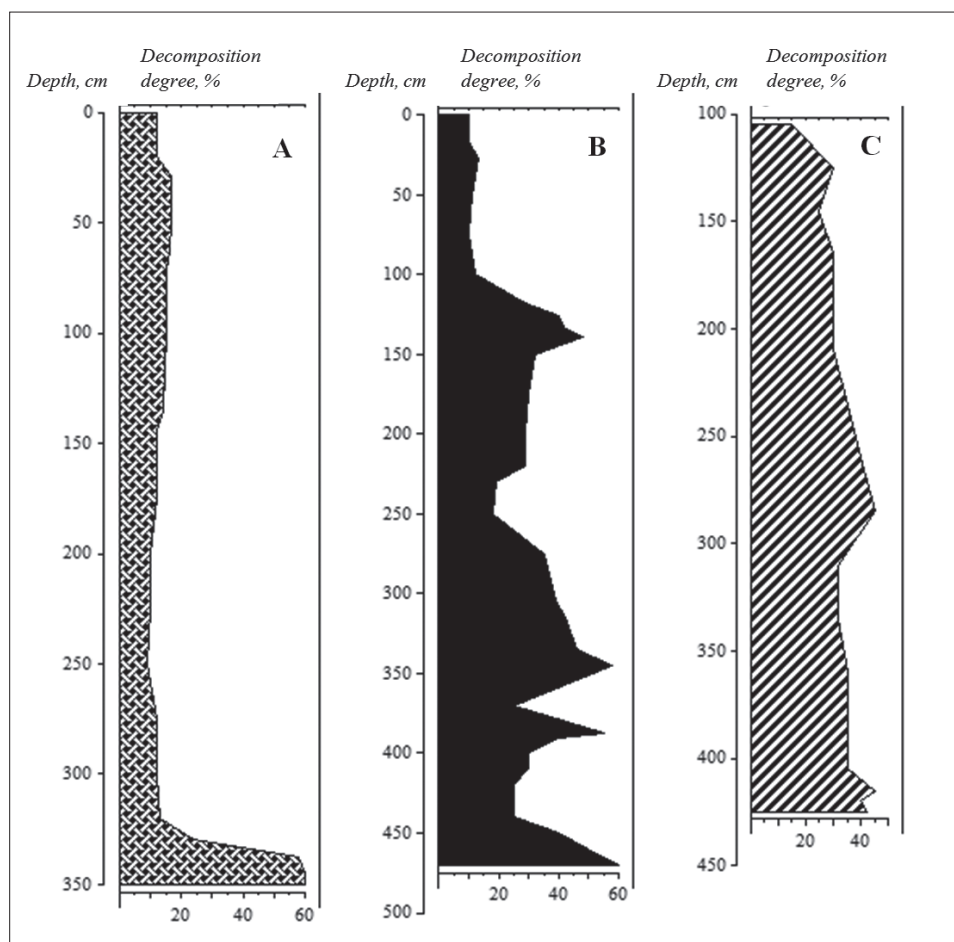


Figure 3.1. Decomposition degree of Dzelve (A), Eipurs (B) and Dizpurvs (C) bog peat (after Purmalis, 2015)

Different time of development and environmental conditions of studied bogs caused dissimilar vegetation to expand and as the result also changes in peat lithology were inducted.

### 3.1.2. Elemental composition of peat humic acids

Peat bases consists of living organic matter constituent elements – C, H, N, O – which content was examined in peat humic acids of Dzelve, Eipurs and Dizpurvs bogs. The elemental composition of humic acids is studied widely and during earlier studies was one of the main analysis methods in their describing (Kononova, 1966; Орлов, 1990). Data on HAs elemental composition can be applied to characterize the structure and amount of the basic elements, such as, elemental ratio H/C that describes aliphatic structures, O/C – oxygen-containing structures, N/O – determines amount of nitrogen-containing compounds. HAs elemental composition of 98–100% form: C, H, O, N, S and P, ash content excluding. Humic acids usually contain carbon of 50–60%, oxygen of 30–35%, hydrogen of 4–6%, nitrogen of 2–4% (Ziechmann, 1994).

HAs elemental composition of Dzelve Bog vary in a wide range: C – 42.5 to 59.5%, H – 3.9 to 5.5% and N – 2.0 to 2.8%, O – 32.5 to 49.8% (Fig. 3.2). Carbon content in the upper layers (depth mark 1.3 m) of Dzelve Bog is relatively low, as humic acids with a lower decomposition degree characterizes a lower carbon concentration in HAs content, in contrast by increasing the decomposition degree and amount of carboxylic groups, carbon is increasing in HAs content.

An elevated concentrations of carbon in HAs content defined in the depth of 1.48 and 1.75 m, wherein C reaches nearly 60%. High C content is associated with botanical composition specifics of homogeneous, less decomposed (10–17%) raised type *Sphagnum fuscum* peat represented by *Sph. fuscum*, *Sph. vaginatum* and small bushes, but starting from 1.5 m appears *Sph. Rubellum*, affecting carbon growth in the middle layers of Dzelve Bog, however, the main factor determining the carbon content is a high decomposition degree of living organic matter. Utmost C concentration of 59.49% was determined in the depth of 3.4 m, that characterizes a high decomposition degree of 55–60% and represents by pine-cotton grass peat, where without the aforementioned species *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum* and small bushes, new species appear, as *Sph. magellanicum*, *Pinus*, *Hypnum*, affecting the character of peat decomposition.

N concentrations in HAs content do not significantly vary within bog profile (Fig. 3.2). Increased N concentrations observed in the upper and lower layers of bog, respectively – 0.2 and 3.1 m depth. Concentration variability of hydrogen (Fig. 3.2) and oxygen (Fig. 3.2) in peat profile of Dzelve Bog quite conditionally associates with changes in peat botanical composition that determines concentration fluctuations of both elements within peat profile.

HAs elemental composition of Eipurs Bog, compared to HA of Dzelve bog, is quite different: C varies from 48.32 to 55.98%, H – 4.24 to 5.39%, N – 1.59 to 2.53%, O – 35.71 to 44.04% (Fig. 3.2). If the carbon content in HA of Dzelve bog increased with the depth, then in HA of Eipurs Bog carbon content decreases. Unusually low C concentrations (48.32%) in HA of Eipurs bog were observed in the lowermost layer of 4.56 m at the decomposition degree of 30%, where the dominant species in sedge-hypnum peat are

represented by *Carex lasiocarpa* and hypnum moss. Increased C concentration (54.36%) determined in the depth of 1.7 m at the decomposition degree of 30% in raised type cotton grass-sphagnum peat with dominant *Sph. fuscum* species. C concentration increases up to 54.75% in the depth of 2.3 m, wherein decomposition degree constitutes 15% in *Sph. fuscum* peat, where characteristic species are *Eriophorum vaginatum* and *Sph. magellanicum*. Utmost C concentration of 55.98% in HA of Eipurs Bog measured in the depth of 3.62 m at the decomposition degree of 25%, which is typical transitional zone between fen sedge-hypnum peat and fen hypnum peat.

Variability of hydrogen concentrations (Fig. 3.2) is related with peat decomposition degree in humic acids of Eipurs bog, namely, by decreasing of the degree of organic matter decomposition, decreases concentrations of hydrogen.

The changes of oxygen concentrations in HAs of Eipurs bog are related with element presence in structurally different compounds.

HAs elemental composition of Dizpurvs Bog varies in the following value range: C – 52.2 to 60.2%, O – 31.9 to 40.2%, H – 3.8 to 5.7% and N – 1.9 to 3.3% (Fig. 3.2). Variability of the primary constituent element of peat mass – C – is closely related to the nature of peat composition and plant botanical composition in Dizpurvs HA. Unlike the rest of the studied bogs exactly Dizpurvs Bog is distinguished by peat type diversity, wherein different peat type layer is changing almost every 25 cm.

Each peat type has its own representative plant species that determines variability of carbon in Dizpurvs HA. Changes of matter composition occur during peat formation process, that is related to decomposition of organic matter and chemical composition change of formed compounds. The reduction of oxygen and relative growth of carbon content is affected by decomposition of living organic matter. The above-mentioned processes are incident to the variability of carbon and oxygen content in Dizpurvs HA – by decreasing O concentrations, C content increases in Dizpurvs HA (Fig. 3.2).

The variability of nitrogen and hydrogen content in Dizpurvs HA has a quite similar character – concentrations decrease with the depth of the bog, afterwards increase in the lower layers (Fig. 3.2). Elevated N concentrations in the lower layers of Dizpurvs Bog may be caused by increased nitrogen content produced by prevailing higher plants in the initial phase of bog evolution, or leaching of nitrogen compounds and sorption with groundwater. Changes in hydrogen content of Dizpurvs HA have a weak resemblance to peat decomposition degree and variability nature of constituting plant botanical composition.

Measured elemental composition of studied bogs HA was compared with the results obtained in other studies (Table 3.1). The main differences between C, H, N, O, S concentrations of studied peat HA with values obtained in other regions explain the variant peat decomposition degree, also peat type, as well as disparities in peat formation conditions.

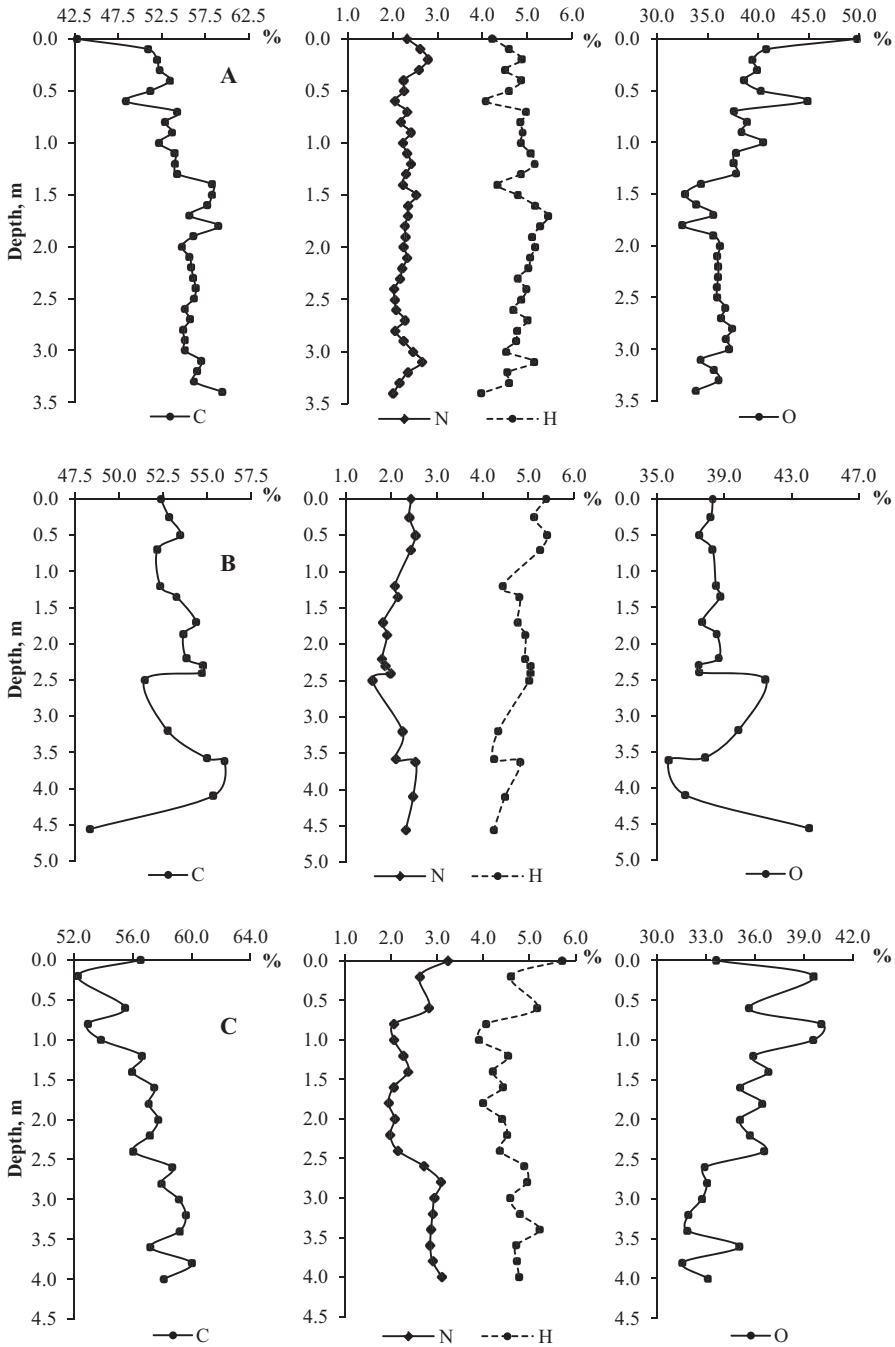


Figure 3.2. Elemental composition (C, N, H, O) of humic acids from Dzelve (A), Eipurs (B), Dizpurvs (C) bogs

Table 3.1

**Elemental composition of humic substances from Dzelve,  
Eipurs and Dizpurvs bogs and other sites**

Humic substance (HS)	Elemental composition, %					Reference
	C	H	N	O	S	
<b>Dzelve HA</b>	54.07	4.76	2.28	37.99	0.89	Klavins and Purmalis, 2013
<b>Eipurs HA</b>	52.82	4.84	2.15	39.14	1.05	
<b>Dizpurvs HA</b>	56.96	4.62	2.55	35.11	0.76	
<b>Reference HA (peat) (USA)</b>	56.84	3.60	4.74	36.62	0.70	Humic substances, 2014
<b><i>Sphagnum</i> peat HA (Switzerland)</b>	48.20	5.97	0.60	45.20	–	Zaccone et al., 2007b
<b>Reed-sedge peat HS (Belarus)</b>	48.30	5.20	3.10	28.60	–	Yamaguchi et al., 1998
<b>Wood peat HS (Indonesia)</b>	52.60	4.80	1.50	28.70	–	
<b>Grass peat HS (USA)</b>	57.50	5.60	2.80	36.50	–	Hatcher et al., 1986
<b>Fibrous peat HS (Brazil)</b>	55.50	5.10	2.30	36.60	0.40	Fernandes et al., 2010
<b>Tropical peat HS (Malaysia)</b>	46.76	5.60	2.08	45.01	–	Husni et al., 1996
<b>Peat HS (Poland)</b>	53.00	5.10	2.50	39.40	–	Provenzano et al., 2004
<b>Peat HS (Germany)</b>	50.51	5.32	1.71	–	–	Davies et al., 1997
<b>Peat HS (Japan)</b>	52.15	5.44	2.11	39.94	0.36	Nakayasu et al., 1999
<b>Fen peat HS (France)</b>	41.20	4.20	2.80	47.70	1.30	Grasset et al., 2002
<b>Peat HS (Ireland)</b>	46.74	4.18	1.50	47.05	0.54	Gao et al., 1999
<b>Peat HS (England)</b>	49.76	4.54	2.25	42.05	1.41	
<b>Peat HS (Spain)</b>	59.00	4.30	1.50	35.30	–	Gondar et al., 2005

Another important characteristic of HAs structure and properties are functional groups. Ziechmann (Ziechmann, 1994) has noted that only a few elements (C, H, O) and certain functional groups, as total acidity, carboxylic groups (COOH), phenol-OH and alcohol-OH, have a vital role in forming process of HAs structure. The greatest ability to bind with metal ions has carboxylic group ( $-\text{COO}^-$ ), contained in HAs molecule (Tipping, 2002), thereby the total content of carboxylic group was designate in bog profiles, in order to further clarify what is the determining factor of metal accumulation in humic acids.

Analyzing the variability nature of COOH content in Dzelve HA, similarities with C content in the studied bog were observed – concentration of two elements increases by increasing of bog depth. A high decomposition degree of 55–60% was determined in the depth of 3.4 m in pine-sedge peat, represented by dominant species *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum*, *Sph. magellanicum*, *Pinus*, *Hypnum*, affecting the character of peat decomposition, also the content of carboxylic groups and carbon. Comparing the concentration variability between COOH and oxygen, significant correlations were not found.

Describing the variability nature of COOH concentrations in Eipurs HA, increased COOH content was observed in lower layers of the bog (6.1–6.6 mEq g<sup>-1</sup>), moreover, a relatively strong correlation was defined between the content of carboxylic groups and concentrations of hydrogen and oxygen, resulting in correlation coefficients  $R^2=0.51$  and  $R^2=0.43$  (Fig. 3.3).

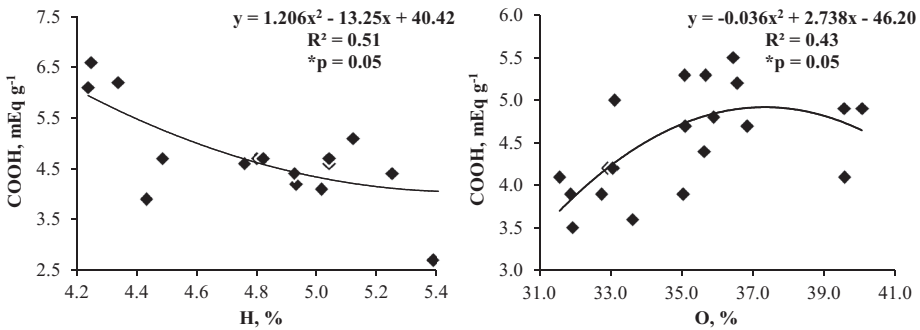


Figure 3.3. Correlation between COOH, H and O concentration in humic acids from Eipurs Bog

In comparison of carboxylic group concentration and its variability in the studied humic acids, can be concluded that their highest concentration can be found in the composition of Eipurs HAs molecules structure, indicating a hydrophilic nature of HAs molecule. Carboxylic group concentration is lower in humic acids from the uppermost peat layers and can reach  $> 6$  mEq g<sup>-1</sup> in humic acids, isolated from peat with higher decomposition degree.

### 3.2. Metal content in the studied peat humic acids

Within thesis work the content of 20 chemical elements – Fe, Pb, As, Cu, Ca, Mn, Cr, Ni, K, Zn, Ti, Se, V, Sr, Co, Rb, Br, Na, Mg, Cd – was determined in HA isolated from peat of Eipurs, Dzelve and Dizpurvs bogs (Fig. 3.4). To fully analyze the content of metals in peat HA and influencing factors of distribution of element concentrations, Dzelve Bog was analyzed up to 3.5 m depth, Eipurs Bog up to 4.62 m and Dizpurvs Bog up to 4.3 m.



The concentration analysis of determined elements shows that element dispersion in HA from Dzelve, Dizpurvs and Eipurs bog profiles is ranging from 208.16 to 0.12  $\mu\text{g g}^{-1}$ , where the most visible dispersion of concentrations was observed to dominant naturally occurring elements, such as Ca (67.85–208.16  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Fe (165.44–49.71  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), K (81.61–31.69  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Ti (22.23–2.21  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Relatively small distribution intervals determined between the maximum and minimum concentration of dominant anthropogenic elements, respectively, Sr (0.12–0.63  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Se (0.13–0.60  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). A comparison between elements in peat of studied bogs, indicates significant differences between the same element concentration intervals in peat and humic acids. Distribution of element concentrations of the studied bog peat is varying from 1665.0 to 0.06  $\mu\text{g g}^{-1}$ , where the highest concentration dispersion was observed to naturally occurring elements, namely, Ca (519.81 – 1665.0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Fe (135.08–902.0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), K (66.0–159.0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

The distribution pattern of the total content of major and trace elements in peat and its humic acids considerably differs depending on the element origin, respectively, while the metal content of presumably natural origin (e.g., K, Ca, Fe, Mn) is higher in peat than in humic acids, concentrations of other elements, presumably of anthropogenic origin (e.g., Cu, Ni, Cr, Pb, As) are higher in humic acids than in peat (Fig. 3.4.).

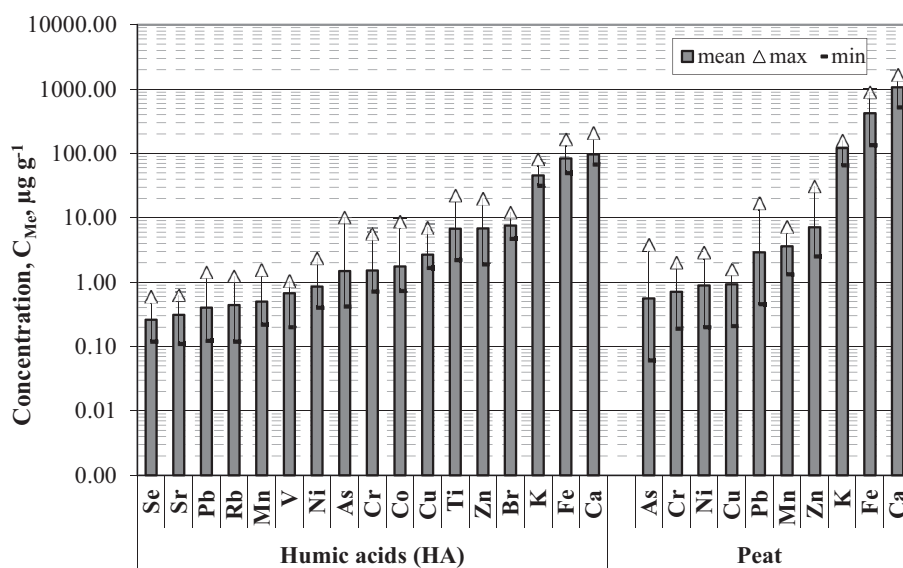


Figure 3.4. Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) of major and trace elements in peat and peat humic acids from Eipurs, Dizpurvs and Dzelve bogs

Determined chemical elements and their concentrations in HAs content were compared with the results obtained in other studies (Zaccone et al., 2008; Zaccone et al., 2007a; Fengler et al., 1994; Riise and Salbu, 1989). Since the formation of bogs is

affected by local and regional environmental conditions, it was interesting to find out which factors affect the accumulation of chemical elements in Latvian bogs (Dzelve Bog, Dizpurvs Bog, Eipurs Bog) in comparison with other regions. The concentrations of chemical elements of the studied bogs are relatively low compared with other regions where the intense human activity has affected the accumulation of chemical elements in the upper layers of the peat.

Disparities in the cumulation of major elements and trace elements in the peat and HA of Eipurs, Dizpurvs and Dzelve bogs emphasize the importance of the correlation between metal concentrations in peat and peat HA, as well as between different metals.

### 3.3. Characterization of complex forming between humic acids and metals

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characterizes the presence of many significant functional groups in HAs molecule, such as methylene-, carboxyl-, hydroxylgroups. In order to study bond variability in humic acids by forming complexes with metal ions, bivalent copper nitrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) and trivalent chromium chloride ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) were added to HAs samples isolated from peat of Eipurs Bog, in turn, chromium chloride was added to HA modified with sulphur and nitrogen-containing functional groups.

Major maximums in studied peat HA and their metal complexes are at spectrum  $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.5, 3.6), which refer valence fluctuations of aromatic C-H bond and presence of OH groups and free OH groups binded with hydrogen bonds. Conversely, FTIR spectra of HA modified with silyl derivatives (APTES, MPTMS, GPT, AEAT) (Fig. 3.7) show the maximum absorption band at wavelengths  $3450\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  and  $3475\text{--}3325\text{ cm}^{-1}$ , indicating the presence of OH groups.

Absorption band spectrum at wave number  $1720$  and  $1680\text{ cm}^{-1}$  was observed to humic acids modified with S and N-containing functional groups and their formed complexes with Cr(III) ions (Fig. 3.9), indicating valence fluctuations of carboxylic acid C=O.

FTIR spectra of studied HA are quite differential, affecting sorption intensity, due to dissimilar functional groups in the content of peat HA and modified HA. The most visible disparities of absorption intensity noticed with industrial origin TEHUM humic substances (Fig. 3.8).

Analysis of determined bonds shows the presence of metal ions in complex forming and metal binding process. Absorption changes of COOH groups and phenol OH clearly show that exactly these groups are responsible for most part of binded metals.

Analyzing HAs samples in different depths (0–25 cm, 135–170 cm, 320–358 cm) of Eipurs Bog, similar IS spectra were obtained, wherein carboxyl-, phenol-, hydroxyl groups binded actively with metal ions.

Regarding to obtained FTIR results it can be concluded that both – trivalent chromium ions and divalent copper ions – are able to form actively complexes with HA, due to high complexing ability.

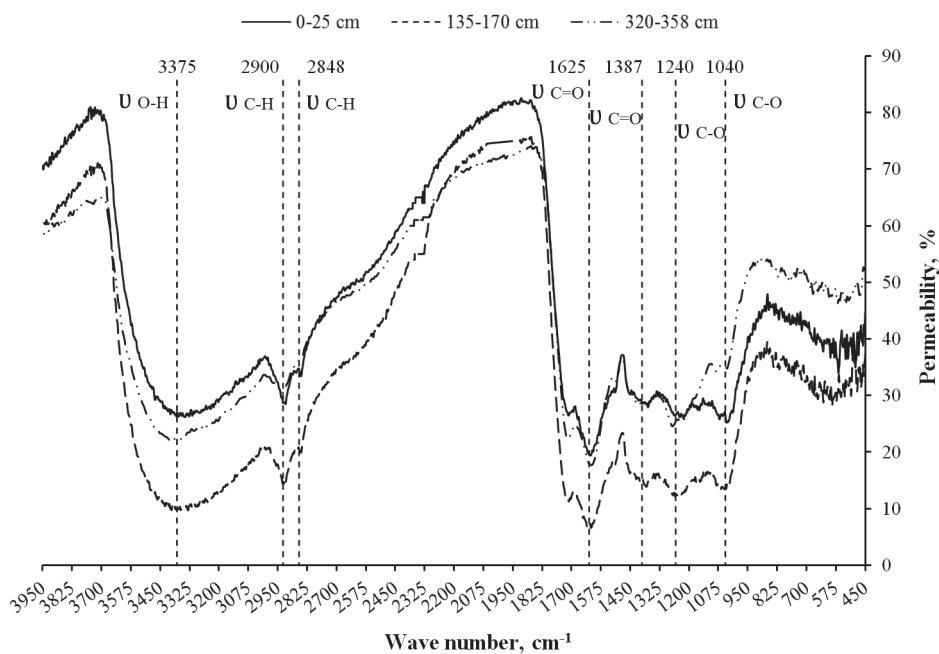


Figure 3.5. FTIR spectra of humic acids from Eipurs Bog

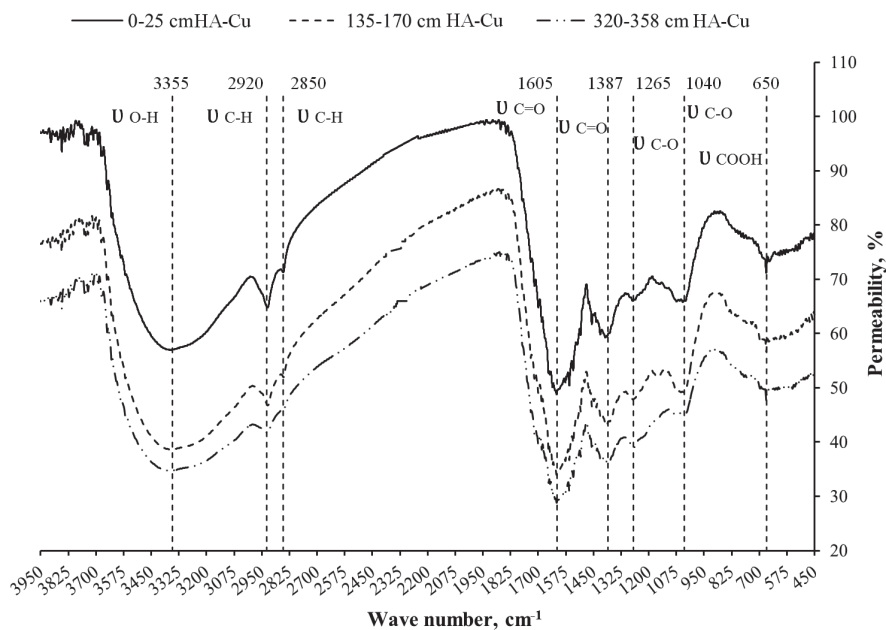


Figure 3.6. FTIR spectra of humic acids from Eipurs Bog and formed complexes with Cu(II) ions

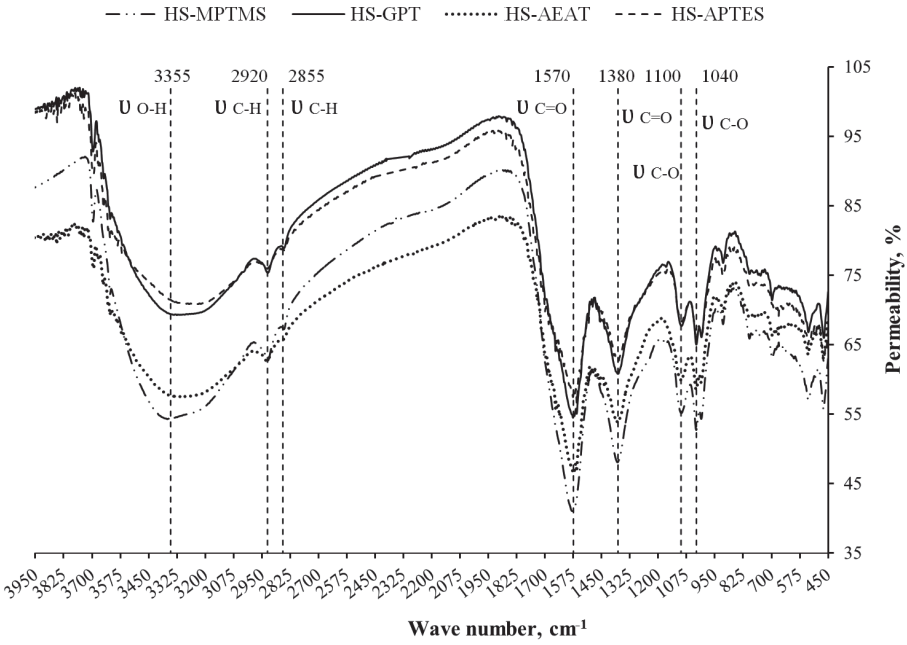


Figure 3.7. FTIR spectra of modified humic substances

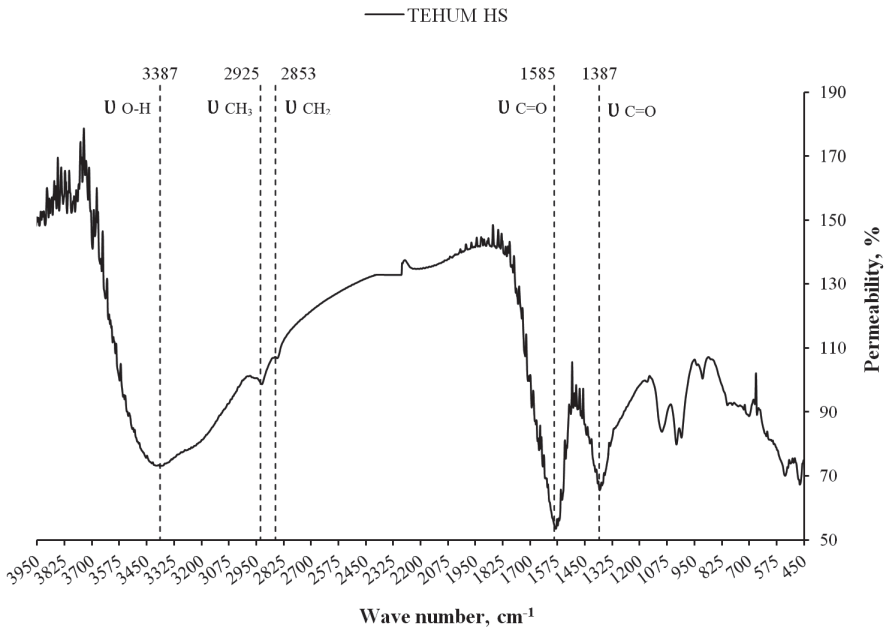


Figure 3.8. FTIR spectra of industrial origin TEHUM humic substances

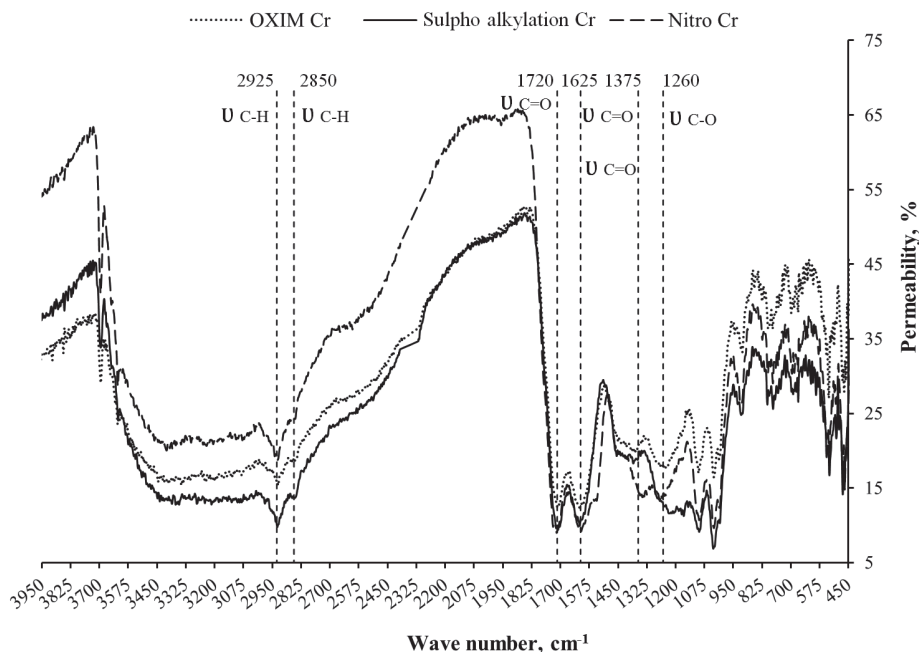


Figure 3.9. FTIR spectra of HA modified with sulphur and nitrogen-containing functional groups and formed complexes with Cr(III) ions

### 3.4. Complex forming ability of humic acids, using potentiometry

Obtained values of stability constants of studied bogs ranged from 4.06 to 5.73.  $\text{Cu}^{2+}$  complexing stability constants ( $\log K$ ) with Dzelve Bog HA varied from 4.06 to 4.44, with Eipurs Bog HA from 4.14 to 5.73, with Dizpurvs HA from 4.09 to 4.52 (Fig. 3.10).

Higher complexing stability constants were observed with HA isolated from Eipurs Bog at 2.5 m depth, due to active  $\text{Cu}^{2+}$  binding with carboxylic groups, as well as a lower amount of aromatic structures in HAs molecule. Low amount of N-containing ligands in HAs molecule explains decreased stability constant values, observed in Dzelve HA.

Stability constant values in the profile of Dzelve bog are highly volatile, as significant correlation was observed between stability constant and aromatic structures ( $E_4/E_6$ ,  $K_{\text{PEG/W}}$ ,  $O/C$ ), established by high statistical correlation, when most of the HAs molecules hydrophilic part is formed with metal ion complexes.

By changing of structure and polarity of HAs molecule, complex forming reactions with  $\text{Cu}^{2+}$  ions do not continue.  $\text{Cu}^{2+}$  complexing stability constants with Dizpurvs HAs indicate that from all mentioned HAs properties an important role has carboxylic groups, as example, from a depth mark of 0.8 m their concentration is increasing compare to their content in medium layers of the bog.

A comparison of stability constants within studied bog HAs using ion selective electrode showed that HAs differential ability to form complexes with metal ions can be

explained by a high carboxylic group concentration, as well as low amount of aliphatic structures in HAs molecule composition.

The main differences of stability constants of Dzelve, Eipurs and Dizpurvs HA cause disparities in differential content of carboxylic groups and aromatic structures, as well as quantitative amount of aromatic structures in HA. The concentration of carboxylic groups ( $R^2=0.44$ ) in peat HA has the strongest correlation with stability constant (Fig. 3.11). The properties of HA determine their ability to form micellar aggregates, in which the hydrophilic part of the molecule, including carboxylic groups and phenolic hydroxylgroups, apprehends the aromatic structures. Complexes with the hydrophilic part of HA molecule have been formed as a consequence of the interaction with metal ions, also increasing the ratio of aromatic structures. The polyethylene glycol – water partition coefficient ( $K_{PEG/W}$ ) in HA of the studied bogs showed a greater coherence with complexing stability constant (Fig. 3.11).

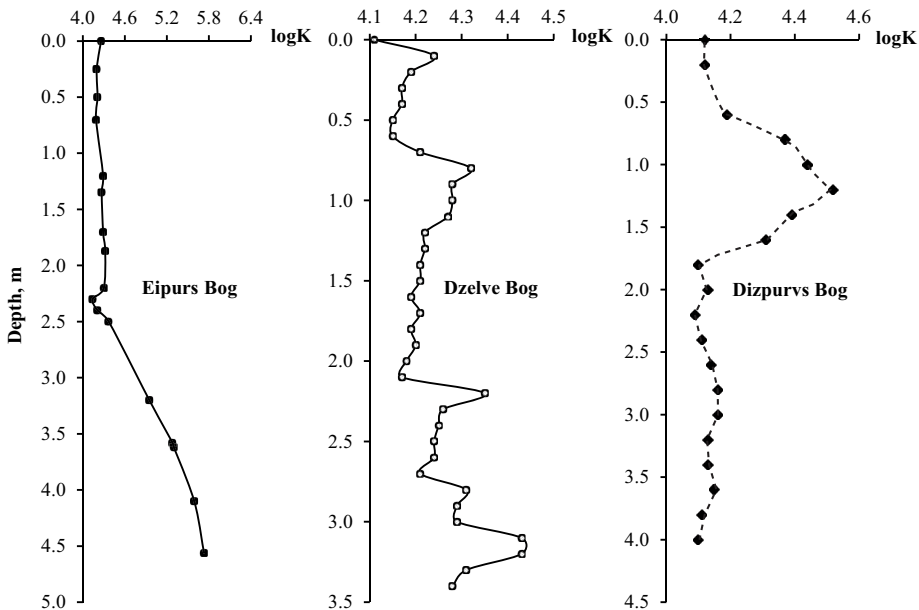


Figure 3.10. Copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) complexing stability constants with humic acids of Eipurs, Dzelve and Dizpurvs bogs

The content of constituting functional groups in HAs molecule has essential role, as demonstrated by statistical correlation between complexing stability constant and functional group concentration, thereby HAs functional groups are involving in complexing reactions with metal ions. Also amount of aromatic structures is vital, as they change the polarity of molecule, when the most of HAs molecules hydrophilic part has formed complexes with metal ions. Relatively trifling effect on complex forming between HA and metal ions, has content of C, N and O in HAs molecule. Notwithstanding, it

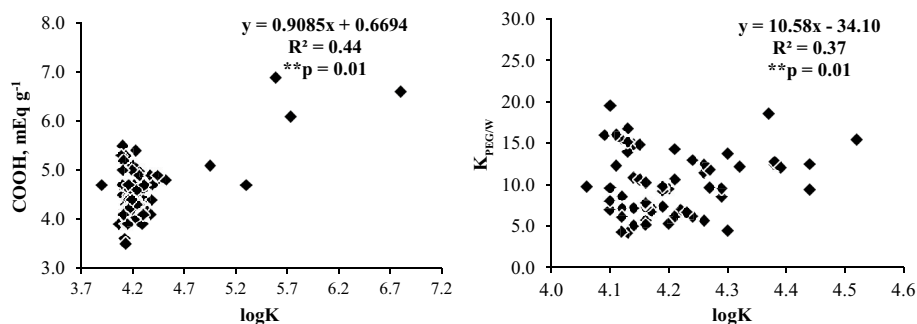


Figure 3.11. Correlation of concentration of COOH and  $K_{PEG/W}$  with logK in humic acids isolated from studied bog peat

can be concluded that ability of peat HA to form complexes with metal ions does not define one specific characteristic of HA molecule, but a set of properties and probably, the interaction.

### 3.4.1. Different origin humic substance – metal complex forming, using potentiometry

Within thesis work  $Pb^{2+}$  complexing stability constants logK (Fig. 3.12), depending on HS origin, were determined with:

- aquatic (A-HS) – Daugava, Baltezers, *IHSS Suwannee HS*: logK 7.23–7.36;
- modified HS (M-HS) – HS-G-LU, HS-resorcinol, HS-Pi, HS-BH: logK 6.60–7.37;
- *IHSS* reference HS samples (*IHSS*-HS) *Waskish, Pahokee*: logK 6.60–7.33;
- industrial (I-HA) – *Aldrich HA*: logK 7.15;
- coal (C-HS) – *IHSS Leonardite HS*: logK 7.04;
- peat (P-HA) – Dzelve, Eipurs, Dizpurvs HA: logK 6.67–6.97;
- soil (S-HS) – *IHSS Elliott HS*: logK 6.60.

The highest complexing stability constants with lead were obtained with aquatic origin HS and modified HS. Hence, modification of humic substances provide opportunities significantly to increase their ability to interact with metal ions.

Composition of functional groups in HS isolated from water sediments is variant in comparison with industrially produced HS, therefore a differential complex forming nature with humic substances and metals.

Elevated concentrations of carboxylic groups (9.59 mEq g<sup>-1</sup>) in HS, isolated from Suwannee River sediments (USA), reflect high values with lead logK.

Modified HS have great ability to bind metals, taking into account that purpose of modification is to provide formation of acid functional groups, thereof, formed complexes with metals are more stable, reflecting in high stability constant values with lead.

High ability of complex forming (logK=7.15) between industrial (*Aldrich*) humic substances and lead can explain properties of HS source (*leonardite*) and high

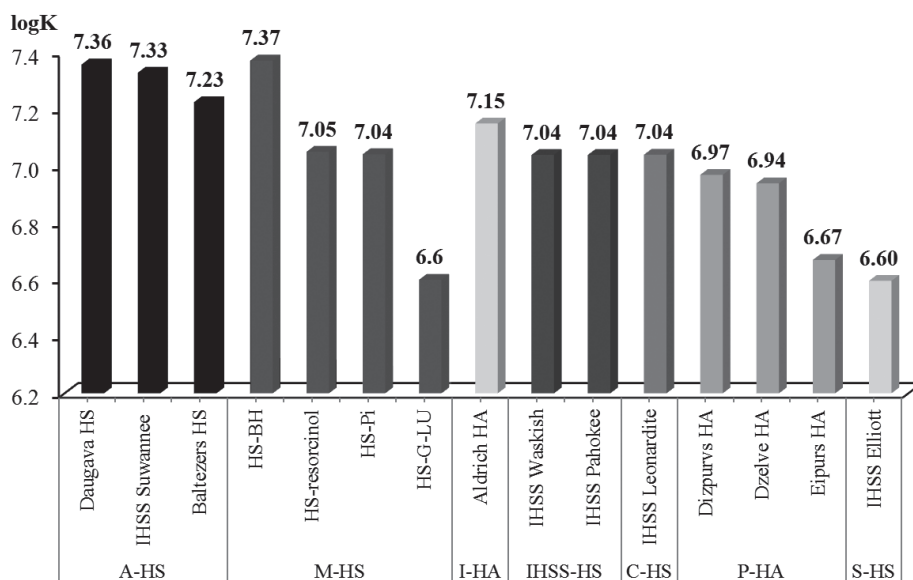


Figure 3.12. Lead ( $Pb^{2+}$ ) complexing stability constants with different origin humic substances

concentration of carboxyl-, hydroxyl-, carbonyl groups therein, therefore leonardite humic substances have a high cation exchange capacity. The main functional groups responsible for  $Pb^{2+}$  binding with coal HS (leonardite) are oxygen-containing functional groups, respectively, carboxyl- and phenolic OH groups (responsible for metal ion exchange processes) (Martyniuk and Więckowska, 2003).

The main differences between mean values of obtained  $Pb^{2+}$  stability constants are associated, first, with various sources from which humic substances have been isolated, indicating the importance of HS origin towards complexing process; second, a product with improved properties has been obtained by HS modification; that explains a high binding capacity of lead. Relatively high average values of lead stability constants coincides with those obtained in other studies (Pinheiro et al., 1994, Bugarin et al., 1994), that demonstrates a high stability of formed complexes between humic substances and  $Pb(II)$ .

### 3.4.2. Modified humic substance – metal complex forming, using potentiometry

In order to increase HS ability to interact with metal ions, modification was carried out by functional group entering in HSs structure that can contribute complex forming and stability of formed complexes. Within thesis work  $Ca^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  complex forming constants were determined with modified HS (Fig. 3.13).

HS modified with sulphur and nitrogen groups showed similar ability to form complexes with calcium ions. N-containing HS bind slightly better bivalent calcium ions, where measured mean  $Ca^{2+}$  stability constant is 10.72, whereas, average logK value with HS modified with S-containing groups corresponds to 10.69.



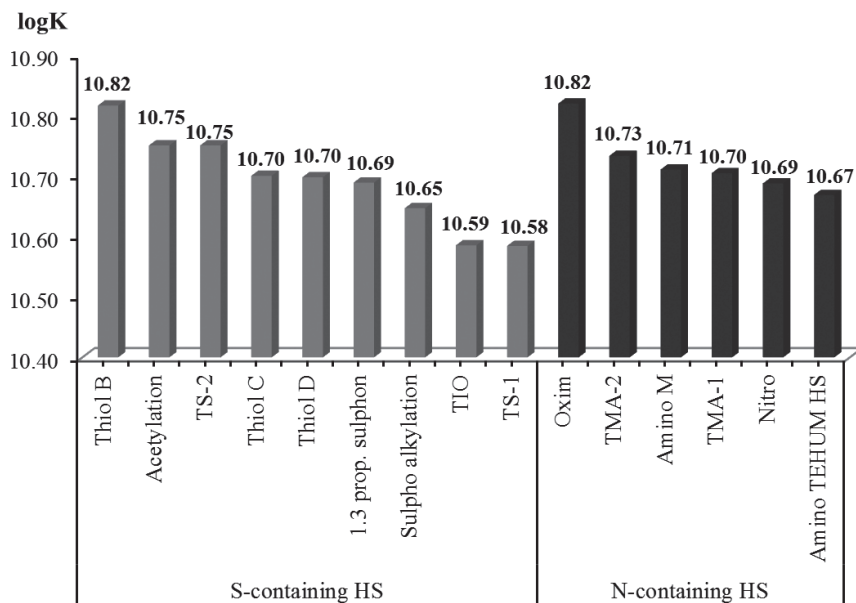


Figure 3.13. Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) complex forming stability constants with humic substances modified with sulphur and nitrogen containing groups

The obtained results confirm that modification of humic substances present opportunities to increase significantly their complexing ability with metal ions. The differences during complex forming process between  $\text{Ca}^{2+}$  and modified HS, explain fact that  $\text{Ca}^{2+}$  forms weak complexes with S donor atom, resulting in lower stability constants with humic substances modified with S-containing groups (Tamamura et al., 2013). Structures modified with oxim groups demonstrate supreme complex forming ability (logK value 10.82).

### 3.5. Metal sorption onto humic substances

#### 3.5.1. Metal sorption onto immobilized humic substances

Four differing polymeric matrixes were selected for immobilization of humic substances (Klavins and Eglite, 2000) and afterwards tested as sorbents for the removal of Zn, Cu, Ni, Pb (Fig. 3.14).

Sorption results confirmed that humic substances have a strong binding capacity in regard to studied chemical elements and form relatively stable complexes.

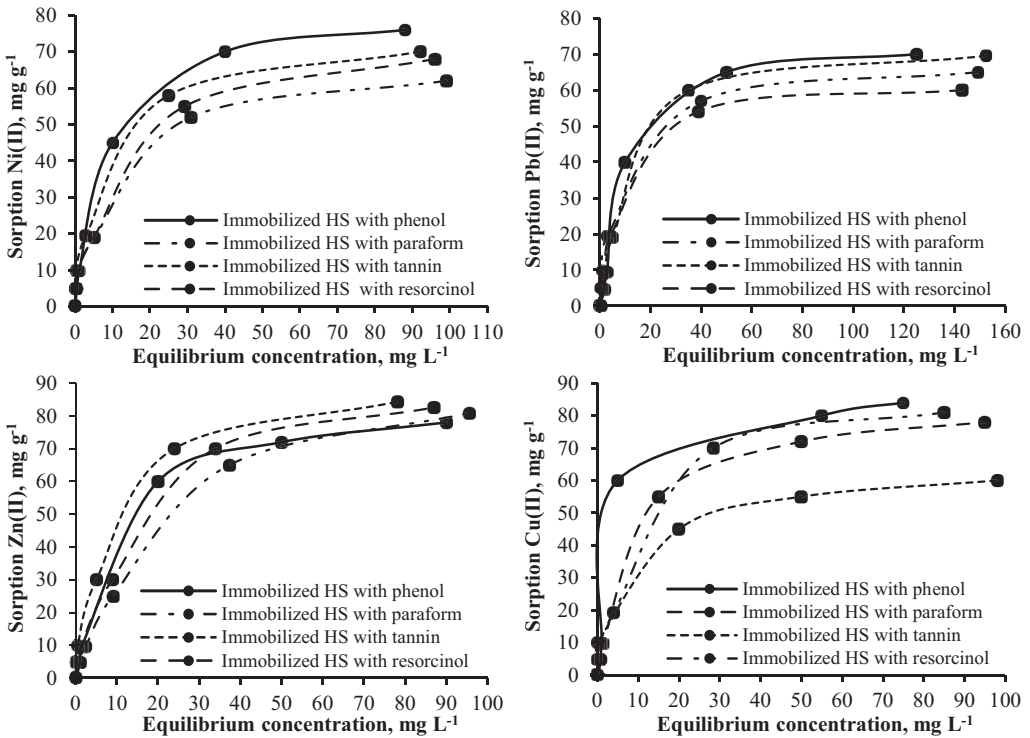


Figure 3.14. Sorption isotherms of immobilized HS using Ni, Pb, Zn and Cu

The main factors affecting metal ion sorption onto humic substances, are physical and chemical properties of humic substances, functional and elemental composition, as well as added HS weight during immobilization. This kind of HS application is economically beneficial to its low cost, and could promote economically efficient use of natural resources. The obtained results of Pb, Zn, Cu, Ni sorption onto immobilized HS show greater sorption capacity of HS immobilized with phenol. Sorption results indicate that obtained humic substance – based synthetic sorbents can be effectively used for removal of metals in contaminated areas.

### 3.5.2. Sorption of different origin humic substances onto nanoparticles

Several studies have demonstrated HS ability to bind heavy metals (Stern et al., 2014; Shaker and Albishri, 2014; Gong et al., 2013). Since HS molecule contains a large proportion of functional groups, humic substances can be used as sorbents, whose ability to bind metals depends on HS origin, thereby it can be stated that HS will absorb metal-containing nanoparticles.

Three different origins (peat, water, industrial) of HS samples have been tested as nano sorbents for the removal of nanoparticles (NPs) of zinc(II), iron(III) and bismuth(III) oxides (Fig. 3.15).

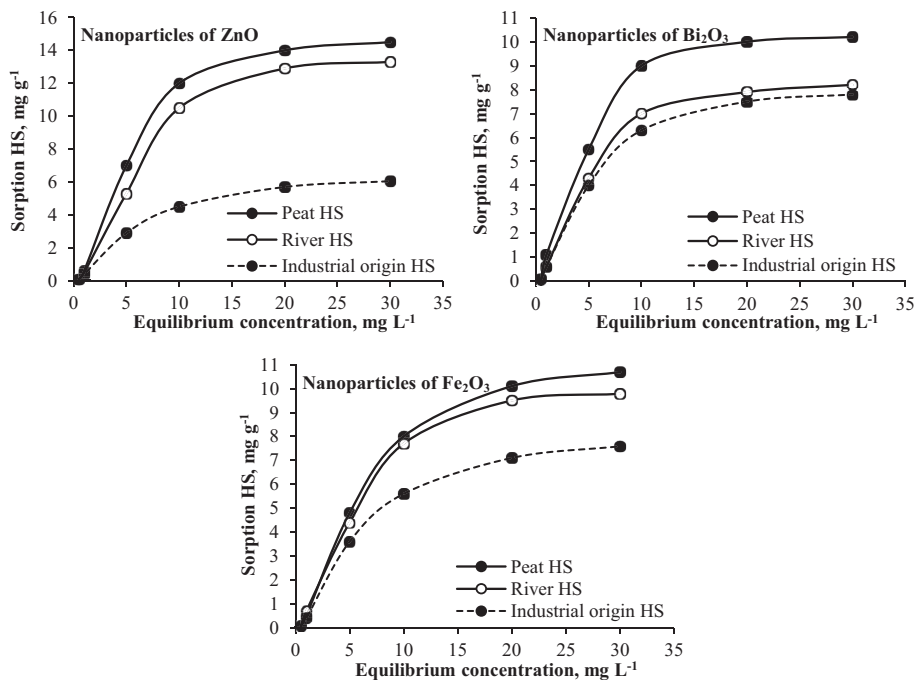


Figure 3.15. Sorption isotherms of different origin HS using nanoparticles of Zn, Bi, Fe

The sorption experiments of different origin HS using nanoparticles indicated that sorption onto peat HS from Gagu Bog is much higher in comparison with HS from other sources. It was found that industrially produced TEHUM HS did not bind so well nanoparticles, indicating the importance of HS origin towards capacity of nanomaterial sorption. The initial pH values significantly vary during sorption process, but does not significantly affect the sorption capacity.

Comparatively, the binding capacity of the nanoparticles by humic substances can be related to the adsorption of HS on the surface of the particles, causing the electrostatic repulsion effect (Zhang et al., 2013). Due to this, more HS would be adsorbed on the surface of nanoparticles by complex forming between HS and particles at higher HS concentrations, indicating the influence of aggregation process to sorption capacity.

Nevertheless, another factor that can affect the sorption process of studied HS with nanoparticles, is various size of NPs. Within work NPs size varies in relatively large amplitude: 20–40 nm ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 40 nm (ZnO), 28–56 nm ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

The obtained results underscore the importance of HS-nanoparticle interactions, underlining the significant role of humic substances as natural origin sorbents.

## CONCLUSIONS

- The content variability of metallic and nonmetallic elements (Fe, Pb, As, Cu, Ca, Mn, Cr, Ni, K, Zn, Ti, Se, V, Sr, Co, Rb, Br, Na, Mg, Cd) in humic acids of Dzelve, Dizpurvs and Eipurs bogs depend on peat composition, botanical composition and decomposition degree, as well as disparities in elemental content of humic acids. The decisive factor that determines accumulation of chemical elements is carboxylic group concentration in peat humic acids molecule, indicating that hydrophilic part of molecule prescribes the interaction between peat humic acids and metal ions.
- Distribution of element concentrations in peat and peat humic acids of studied bogs depends on the origin of chemical element, because increased concentrations of naturally-occurring elements (e.g., K, Fe, Ca) determined in bog peat in comparison with element concentrations in peat humic acids, while concentrations of elements of anthropogenic origin (e.g., As, Pb, Cr, Ni, Cu) are higher in peat humic acids instead bog peat. Distribution of element concentrations is significant to take into account using industrially produced humic substances in economics.
- Concentrations of major and trace elements in studied peat profiles follow general patterns, characterized only a raised bog profiles. As result of anthropogenic pollution, increased concentrations of metals Cr, Ni, Zn, Pb, Cu observed in humic acids from the upper layers of studied bogs, while increased content of metals, such as Fe, Ca, Mn, Mg has been found in the deeper layers of the bogs, and their source is the natural weathering of bedrock and supply with groundwater.
- Complex forming of humic acids with metal ions determines their functional group concentration (carboxylic groups, phenolic hydroxylgroups, carbohydrate hydroxylic groups), as well special features of humic acid structure. Results of infrared spectroscopy demonstrate a relatively different complex forming nature of humic acid – metal ions, explained by differences of functional group in peat composition and modified humic substances. The polyethylene glycol – water partition coefficient in humic acids of studied bogs showed a great coherence with complexing stability constant.
- Application of potentiometry to analyze the interaction between humic acids and metal ions allows to characterize metal ion complex forming with humic acids. The main disparities between obtained humic substance –  $Pb^{2+}$  stability constant values explain multifarious origin of humic substances. Modified humic substances have a higher metal binding capacity.
- Kinetic results of metal (Pb, Zn, Cu, Fe, Ni) sorption onto immobilized humic substances demonstrate impact of immobilization method towards sorption capacity of humic substances. Sorption of nanoparticles onto humic substances affect origin of humic substances and peat humic substances have a greater sorption ability (especially in comparison with samples of industrially produced humic substances).
- A high complex forming ability of humic substances to bind metal ions can be practically applied in environmental remediation, using humic substances as an additive in contaminated soils, as a result reducing metal toxicity and mobility.

---

## REFERENCES

1. Averett, R.C., Leenheer, J.A., McKnight, D.M., Thorn, K.A. 1994. Humic substances in the Suwannee River, Georgia; interactions, properties, and proposed structures. Watter Supply Paper 2373, U.S. Geological Survey
2. Boggs, S., Livermore, D., Seitz, M.G. 1985. Humic substances in natural waters. *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, C25(4), 599–657
3. Bresnahan, W.T., Grant, C.L., Weber, J.H. 1978. Stability constants for the complexation of cooper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. *Analytical Chemistry*, 50, 1675–1679
4. Buffle, J. 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Chichester: Ellis-Horwood
5. Bugarin, M.G., Mota, A.M., Pinheiro, J.P., Gonçalves, M.L.S. 1994. Influence of metal concentration at the electrode surface in differential pulse anodic stripping voltammetry in the presence of humic matter. *Analytica Chimica Acta*, 294, 271–281
6. Choppin, G.R., Clark, S.B. 1991. The kinetic interactions of metal ions with humic acids. *Marine Chemistry*, 36, 27–38
7. Christensen, J.B., Christensen, T.H. 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate – polluted groundwater. *Water Research*, 34(15), 3743–3754
8. Corinne, R., Dumonceau, J., Monteil–Rivera, F. 2000. Acid/base and Cu (II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran; modeling by the surface complexation model. *Water Research*, 34(4), 1327–1339
9. Damman, A.W.H. 1978. Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs. *Oikos*, 30, 480–495
10. Davies, G., Fataftah, A., Cherkasskiy, A., Ghabbour, E.A., Radwan, A., Jansen, S.A., Paciolla, M.D., Sein, L.T., Buermann, W., Balasubramanian, M., Budnick, J., Xing, B. 1997. Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 21, 4047–4060
11. De la Rosa, J.M., Santos, M., Araújo, M.F. 2011. Metal binding by humic acids in recent sediments from the SW Iberian coastal area. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93, 478–485
12. Dissanayake, C.B. 1991. Humic substances and chemical speciation – implications on environmental geochemistry and health. *International Journal of Environmental Studies*, 37, 247–258
13. Fang, K., Yuan, D., Zhang, L., Feng, L., Chen, Y., Wang, Y. 2015. Effect of environmental factors on the complexation of iron and humic acid. *Journal of Environmental Sciences*, 27, 188–196
14. Fengler, G., Grossman, D., Kersten, M., Liebezeit, G. 1994. Trace metals in humic acids from recent Skagerrak sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 28, 143–147
15. Fernandes, A.N., Giovanela, M., Esteves, V.L., de Souza Sierra, M.M. 2010. Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances. *Journal of Molecular Structure*, 971(1–3), 33–38
16. Gao, K., Pearce, J., Jones, J., Taylor, C. 1999. Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. *Environmental Geochemistry and Health*, 21, 13–26
17. Gondar, D., Lopez, R., Fiol, S., Antelo, J.M., Arce, F. 2005. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 126(3–4), 367–374
18. Gong, X., Li, W., Wang, K., Hu, J. 2013. Study of the adsorption of Cr(VI) by tannic acid immobilised powdered activated carbon from micro-polluted water in the presence of dissolved humic acid. *Bioresource Technology*, 145–151

19. Grasset, L., Guignard, C., Amblès, A. 2002. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate. *Organic Geochemistry*, 33(3), 181–188
20. Hatcher, P.G., Spiker, E.C., Orem, W.H. 1986. Organic geochemical studies of the humification process in low moor peat. In: Fuchsman, C. (eds.) *Peat and water*. London: Elsevier, 195–213
21. Hedges, J.I. 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39(1–3), 67–93
22. Heintze, S.G., Mann, P.J.G. 1946. Divalent manganese in soil extracts. *Nature*, 158, 791–792
23. Hering, J.G., Morel, F.M.M. 1990. Kinetics of trace metal complexation: ligand – exchange reactions. *Environmental Science & Technology*, 24(2), 242–252
24. Houghton, R.A. 2003. The contemporary carbon cycle. In: Treatise on Geochemistry (Turekian, K.K., Holland, H.D., eds), 8, 473–513, Elsevier, Dordrecht
25. Husni, M.H.A., Devi, S., Manas, A.R., Siva, K.B. 1996. Physico-chemical attributes of humic acids extracted from tropical peat. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 19(2–3), 189–196
26. Jones, M.N., Bryan, N.D. 1999. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 1–48
27. Kanaparthi, D., Conrad, R. 2015. Role of humic substances in promoting autotrophic growth in nitrate-dependent iron-oxidizing bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, 38(3), 184–188
28. Klavins, M., Eglite, L. 2000. Immobilisation of humic substances. *Colloids and Surface A: Physicochem. Engin. Aspects*, 203, 47–54
29. Klavins, M., Purmalis, O. 2013. Properties and structure of raised bog peat humic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1050, 103–113
30. Kļaviņš, M. 1998. *Aquatic humic substances: characterization, structure and genesis*. Riga: LU, pp 234
31. Kononova, M.M. 1966. *Soil organic matter*, Oxford: Pergamon Press
32. Kurková, M., Klika, Z., Kliková, C., Havel, J. 2004. Humic acids from oxidized coals I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 54(8), 1237–1245
33. Kyzioł, J., Twardowska, I., Schmitt-Kopplin, P. 2006. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, 63(11), 1974–1982
34. Ledin, A. 1993. Colloidal carrier substances – properties and impact on trace metal distribution in natural waters. Ph.D. thesis, Linköping University
35. Leenheer, J.A., McKnight, D.M., Thurman, E.M., MacCarthy, P. 1989. Structural components and proposed structural models of fulvic acid from the Suwannee River. In: Averett, R.C., Leenheer, J.A., McKnight, D.M., Thorn, K.A. (eds.) *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, properties, and proposed structures*, Denver, U.S. Geological Survey open-file report, 331–359
36. MacCarthy, P. 1976. A Proposal to Establish a Reference Collection of Humic Materials for Interlaboratory Comparisons. *Geoderma*, 16, 179–181
37. Markich, J.S., Brown, L.P., Jeffree, A.R. 1996. The use of geochemical specification modelling to predict the impact of uranium to freshwater biota. *Radiochimica Acta*, 74, 321–326
38. Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa Munoz, J. C., Weiss, D., Cheburkin, A. 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *The Science of the Total Environment*, 292, 33–44
39. Martyniuk, H., Wieckowska, J. 2003. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*, 84, 23–36

40. McKnight, D.M. 1991. Feedback mechanisms involving humic substances in aquatic ecosystems. In: Schneider, S.H., Boston, P.J. (eds.) *Scientists on Gaia*. Cambridge MA: MIT Press, 330–338
41. Meisel, J., Lakatos, B., Mady, G. 1979. Study of iron exchange and redox capacity of peat humic substances. *Acta Agronomica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 28, 75–84
42. Misāns, J., Mūrnieks, A., Strautnieks, I. 2001. Latvijas kvartārģeoloģiskā karte, M 1:200000, 32 (Jelgava). Valsts ģeoloģijas dienests, Latvija
43. Nakayasu, K., Fukushima, M., Sasaki, K., Tanaka, S., Nakamura, H. 1999. Comparative studies of the reduction behavior of chromium(VI) by humic substances and their precursors. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(6), 1085–1090
44. Pettersson, C., Ephraim, J., Allard, B. 1994. On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwater and surface waters. *Organic Geochemistry*, 21(5), 443–451
45. Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S. 1994. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). *Analytica Chimica Acta*, 284, 525–537
46. Provenzano, M.R., D’Orazio, V., Jerzykiewicz, M., Senesi, N. 2004. Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources. *Chemosphere*, 55, 885–892
47. Purmalis, O., Kļaviņš, M. 2009. Trace elements and their speciation analysis in humic substances using total reflection X-Ray fluorescence. *Latvian Journal of Chemistry*, 2, 147–156
48. Rashid, M.A. 1985. *Geochemistry of marine humic substances*. N.Y.: Springer, 300
49. Riise, G., Salbu, B. 1989. Major and trace elements in standart and reference samples of aquatic humic substances determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). *The Science of the Total Environment*, 81/82, 137–142
50. Schlesinger, W.H. 1991. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. London: Academic Press, 443
51. Schnitzer, M. 1982. Organic matter characterization. In: Miller, R.H., Keeney, D.R. (eds.) *Methods of Soil Analysis. Agronomy series No. 9*. American Society of Agronomy, Madison, W.I., 361–363
52. Schulten, H. R., Schnitzer, M. 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 29–30
53. Schulten, H.R. 1996. A new approach to the structural analysis of humic substances in water and soils. In: Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B. (eds). *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure and Environmental Role, ACS Symposium Series, No. 651*. Washington, DC: American Chemical Society, 42–56
54. Senesi, N. 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. *Analytica Chimica Acta*, 232, 51–75
55. Shaker, M.A., Albishri, H.M. 2014. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. *Chemosphere*, 111, 587–595
56. Silamiķele, I. 2010. *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Rīga, Latvijas Universitāte
57. Stern, J.C., Foustoukos, D.I., Sonke, J.E., Salters, V.J.M. 2014. Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects. *Chemical Geology*, 363, 241–249
58. Stevenson, F. J. 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. N.Y.: John Wiley and Sons
59. Stevenson F. J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edn. New York: Wiley



60. Szalay, A., Szilagy, M. 1967. The association of vanadium with humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 1–6
61. Tamamura, S., Ohashi, R., Nagao, S., Yamamoto, M., Mizuno, M. 2013. Molecular-size-distribution-dependent aggregation of humic substances by Na(I), Ag(I), Ca(II), and Eu(III). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 9–15
62. Tan, K.H. 1982. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York
63. Tan, K.H. 2005. *Soil sampling, preparation, and analysis*. Second Edition. New York: Taylor & Francis Group, 623
64. Thurman, E.M., Malcolm, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental Science & Technology*, 15, 463–466
65. Tipping, E. 2002. *Cation binding by humic substances*. Cambridge: University press, 434
66. Visser, S.A. 1983. Application of van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material. *Environmental Science & Technology*, 17, 412–417
67. Weber, H.J. 1988. Binding and transport of metals by humic materials. Humic substances and their role in the environment. In: Frimmel, H., Christman, F. (eds.) Wiley J. & Sons, 165–178
68. Weiss, D., Shotyk, W., Rieley, J., Page, S., Gloor, M., Reese, S., Martinez-Cortizas, A. 2002. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), 2307–2323
69. Wershaw, R.L. 1986. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil – water or sediment – water systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 29–45
70. Yamaguchi, T., Hayashi, H., Yazawa, Y., Uomori, M., Yazaki, F., Bambalov, N.N. 1998. Comparison of basic characteristics of humic acids extracted from peats and other sources. *International Peat Journal*, 8, 87–94
71. Yoon, H.T., Hichung, M., Seung, M.P., Joong, G.C., Paul, J.C. 1993. Application of laser induced photoacoustic spectroscopy in the investigation of interaction of neodymium (III) with water-soluble synthetic polymer. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 14, 574–578
72. Zaccone, C., Coccozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., Miano, T.M. 2007a. Enrichment and depletion of major and trace elements, and radionuclides in ombrotrophic raw peat and corresponding humic acids. *Geoderma*, 141(3–4), 235–246
73. Zaccone, C., Miano, T.M., Shotyk, W. 2007b. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. *The Journal of Organic Chemistry*, 38, 151–160
74. Zaccone, C., Coccozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., Miano, T.M. 2008. Distribution of As, Cr, Ni, Rb, Ti and Zr between peat and its humic fraction along an undisturbed ombrotrophic bog profile (NW Switzerland). *Applied Geochemistry*, 23, 25–33
75. Zaccone, C., Soler-Rovira, P., Plaza, C., Coccozza, C., Miano, T.M. 2009. Variability in As, Ca, Cr, K, Mn, Sr, and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and NaOH+Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1/3), 987–994
76. Ziechmann, W. 1994. *Humic substances*. Mannheim: BI Wissenschafts Verlag
77. Zhang, W., Rattanadompol, U., Li, H., Bouchard, D. 2013. Effects of humic and fulvic acids on aggregation of aqu/nC<sub>60</sub> nanoparticles. *Water Research*, 47(5), 1793–1802
78. Орлов, Д. 1990. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. Москва, Издательство Московского Государственного Университета

#### **Internet sources:**

*Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples* 2014. Accessed 21.02.2014. Available at: <http://www.humicsubstances.org/elements.html>  
Reference (Humic substances, 2014)