

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE  
VIDES ZINĀTNES NODAĻA



**Diāna Dūdare**

**KŪDRAS HUMĪNSKĀBJU  
MIJIEDARBĪBA  
AR METĀLISKIEM ELEMENTIEM**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai ģeogrāfijā, vides zinātnes nozarē  
Apakšnozare: Dabas aizsardzība

Rīga, 2015

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



Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004

Valsts pētījumu programma „Meža un zemes dzīļu 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)”  
1DP/1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044

Darbs sastāv no ievada, 3 nodaļām, secinājumiem, literatūras saraksta.

Darba forma: ģeogrāfijas doktora disertācija vides zinātnes nozarē, dabas aizsardzības apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: profesors, *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

Darba recenzenti:

profesors, *Dr. chem.* **Arturs Vīksna**, Latvijas Universitātē;

*Dr. biol.* **Anita Osvalde**, Bioloģijas Institūts, Latvijas Universitātē;

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

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

## 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 analīzē 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

# SATURS

<b>ANOTĀCIJA</b> .....	3
<b>VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS</b> .....	5
<b>1. LITERATŪRAS APSKATS</b> .....	9
1.1. Humusvielas, to veidošanās un īpašības .....	9
1.2. Humusvielu uzbūve.....	10
1.3. Humusvielu mijiedarbības raksturojums ar metālu joniem.....	11
1.4. Metālu saturs humusvielās .....	12
<b>2. MATERIĀLI UN METODES</b> .....	14
2.1. Paraugu ievākšanas vietu raksturojums.....	14
2.2. Izmantotie materiāli.....	15
2.3. Humusvielu izdalīšana un raksturojums .....	15
2.4. Datu statistiskā apstrāde .....	16
<b>3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA</b> .....	17
3.1. Pētīto humīnskābju raksturojums .....	17
3.1.1. Pētāmo purvu kūdras īpašību raksturojums .....	17
3.1.2. Kūdras humīnskābju elementsastāva analīze .....	18
3.2. Metālu saturs pētīto purvu kūdras humīnskābēs .....	22
3.3. Humīnskābju – metālu kompleksu raksturojums .....	23
3.4. Humīnskābju – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi ....	27
3.4.1. Dažādas izcelsmes humusvielu – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi .....	29
3.4.2. Modificētu humusvielu – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi .....	30
3.5. Metālu sorbcija uz humusvielām.....	31
3.5.1. Metālu sorbcija uz imobilizētām humusvielām .....	31
3.5.2. Dažādas izcelsmes HV sorbcija uz nanodaļiņām .....	32
<b>SECINĀJUMI</b> .....	33
<b>IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI</b> .....	34

# VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS

## 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 bioģeoķīmiskajā 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 ar humīnu, humīnskābēm un fulvoskābēm bagātās augsnēs, 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 humīnskābju un metālu jonu mijiedarbības raksturs atkarībā no humīnskābju 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*, 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

#### **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
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.**, Krumins, J., Stankeviča, 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. Vinceviča-Gaile, Z., Stapkeviča, 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

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

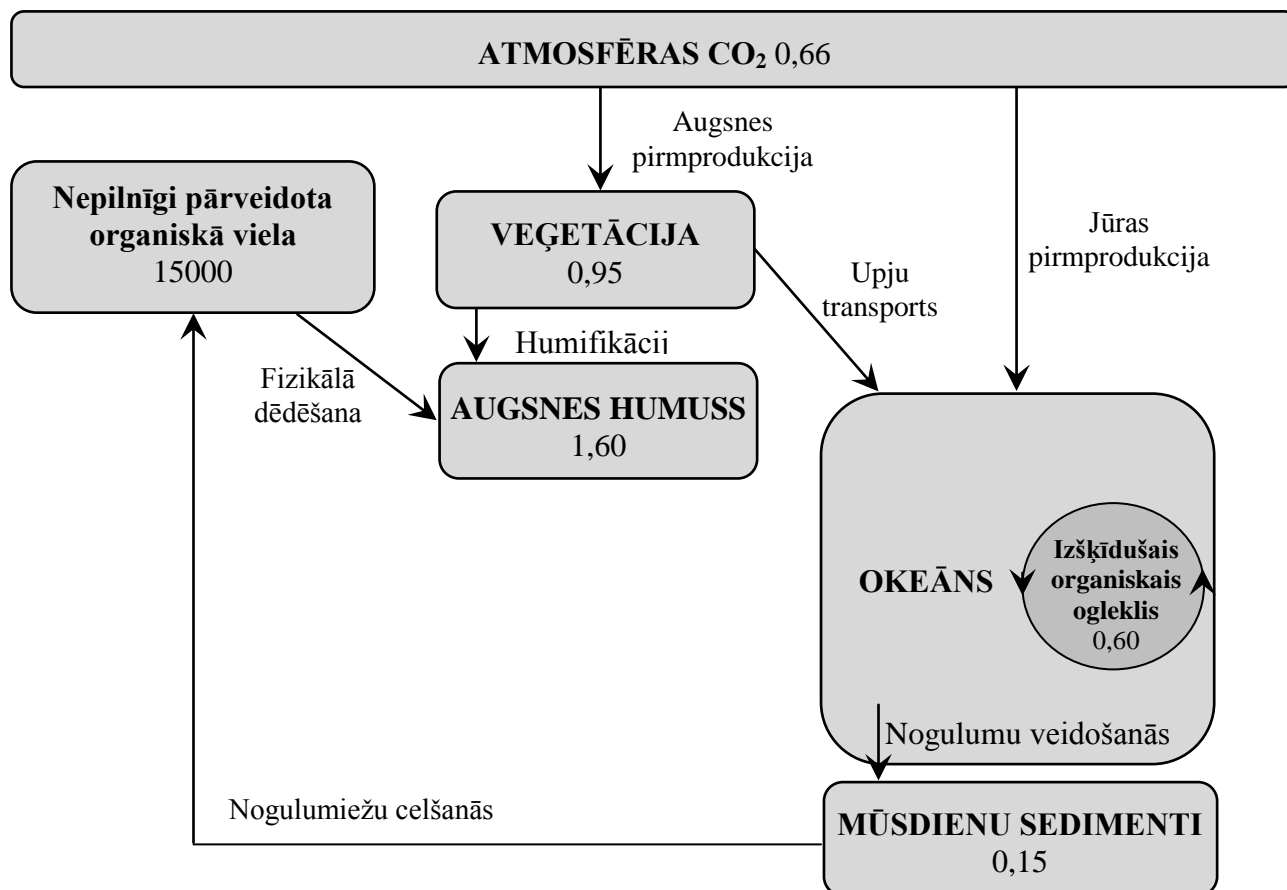
1. **Dūdare, D.**, Kļaviņš, M. 2015. Ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdras humīnskābēs. LU 73. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 345 – 346
2. **Dūdare, D.**, Kļaviņš, M. 2014. Humusvielu mijiedarbība ar metālu joniem. LU 72. zinātniskās 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 satūra analīze kūdras profila humīnskābēm. LU 69. zinātniskās konferences referātu tēzes, Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Rīga: LU, 425 – 426



# 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 biogeoķīmiskajiem cikliem (Hedges, 1992). Citu elementu vidū īpašu vietu ieņem oglekļa biogeoķīmiskās 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 biogeoķīmiskās aprites cikls (vienības,  $10^{15}$  g C gadā<sup>-1</sup>) (Hedges, 1992)

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 tūkstošus 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, brūnogļu) galveno masu (Stevenson, 1994). Humusvielu aptuvenais daudzums uz Zemes 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).

Kūdras humusvielas sastāda lielāko daļu no augsnes organiskajām vielām, tādēļ tām ir liela loma apkārtējās vides procesos, iesaistoties oglekļa ģeoķīmiskajā apritē.

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 (trūdivielām). Purvos augu atliekas, lielākoties, sastāv no organiskajām vielām, kuru lielāko daļu veido humusvielas. Stīvensons humusvielas definēja kā vielas ar relatīvi augstu molekulmasu, no dzeltenas līdz melnai nokrāsai, kas veidojas sekundāras sintēzes reakcijas rezultātā (Stevenson, 1994).

Humusvielas veido trīs galvenās frakcijas (humīnskābes, fulvoskābes, humīns), kas atšķiras pēc to šķīdības un absorbcijas īpašībām. 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).

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. 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).

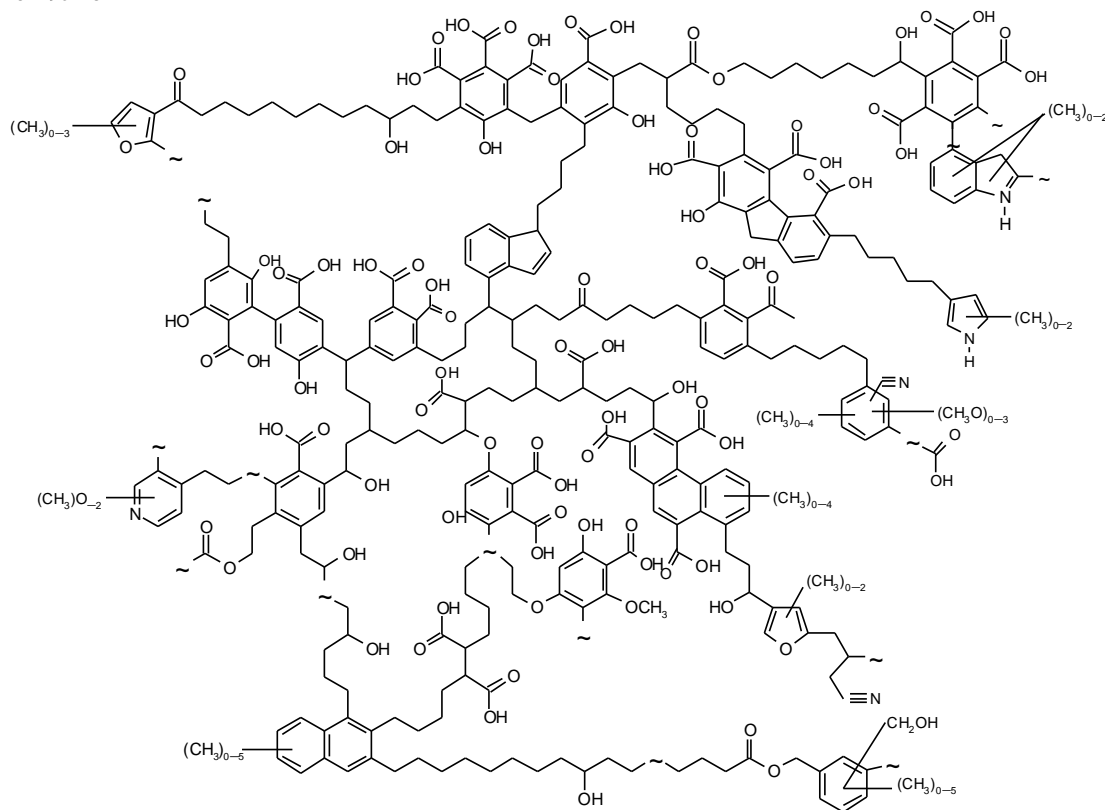
Humīnskābju elementsastāvs ir daudz pētīts, turklāt elementsastāva analīze vēsturiski bija viena no galvenajām analīzes metodēm to aprakstīšanā (Kononova, 1966; Орлов, 1990). Datus par HS elementsastāvu izmanto, lai raksturotu to struktūru un pamatelementu daudzumu. Humīnskābes elementsastāvu par 98 – 100 % veido ogleklis (C), ūdeņradis (H), skābeklis (O), slāpekļis (N), sērs (S) un fosfors (P), pelnu saturu neieskaitot (Ziechmann, 1994). Humusvielu elementsastāvu ietekmē to izcelsme, sezonālie apstākļi un citi faktori, tādēļ dažādām vidēm izdalītu humusvielu elementsastāvs ir ievērojami atšķirīgs.

## 1.2. Humusvielu uzbūve

Humusvielas ir heterogēnas uzbūves vielas, kuru sastāvs atšķirās 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. Līnhīrs un līdzautori (Leenheer et al., 1989) piedāvā vairākus modeļus, kuros aprakstīto savienojumu aptuvenā molekulmasa sasniedz  $800 \text{ g mol}^{-1}$ , kas raksturīgs maza izmēra molekulām. Savukārt, Šultens (Schulten, 1996) piedāvā humīnskābju struktūru apskatīt trīsdimensionālā formā, kur var novērot izteikti augstu šķērsšūšanas 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).

Šulcens un Šnīcers (Schulten and Schnitzer, 1993) izstrādāja humīnskābes modeli (skat. 1.2. att.), balstoties uz spektrofotometrijas, degradatīvo metožu (ķīmiskā, oksidatīvā un

reducējošā degradācija) rezultātiem, kur izstrādātā modeļa makromolekulas vispārinātā formula ir  $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$ .



### 1.2. 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).

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.

### 1.3. 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 ( $\sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) 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).

Izveidoto 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 saistīšanos 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 metāliem, kā dzīvsudrabs, kadmijs, 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 vanādijs savienojumu reducēšanā (Szalay and Szilagy, 1967). Vairāki pētījumi ir pierādījuši, ka humusvielas ir viens no galvenajiem faktoriem, kas nosaka gan atrašanās formu, gan dzelzs 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 saistīšanās procesā ar humusvielām, izveidojas Me – HV kompleksi, kā rezultātā tiek izmainīta metālu valence, toksicitāte, mobilitāte, ietekmējot metālu ģeoķīmisko izturēšanos (Dissanayake, 1991). Kopējā humusvielu – metālu jonu saistīšanās kapacitāte sasniedz 200 līdz 600  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (Rashid, 1985), bet lielāka saistīšanās spēja ir noteikta fulvoskābēm ar zemāku molmasu (Ledin, 1993).

Humusvielu ietekmi uz metālu saistīšanu vislabāk var novērot, analizējot metālu koncentrācijas ar trūdvielām bagātos nogulumos vai kūdrā. Kūdrā urāns ir bagātināts tūkstosiem 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).

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), modelēšanas metodes (Corinne et al., 2000; Markich et al., 1996), elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR) (Senesi, 1990), kā arī citas metodes.

#### 1.4. 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. 1.1. 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).

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

Valsts/reģions	Elementi, $\mu\text{g g}^{-1}$									
	<i>Fe</i>	<i>Pb</i>	<i>As</i>	<i>Cu</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>
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	3,1	-	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)

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 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 kopēja 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).

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 Suvanī upes (ASV). Purvu HS un Suvanī 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).

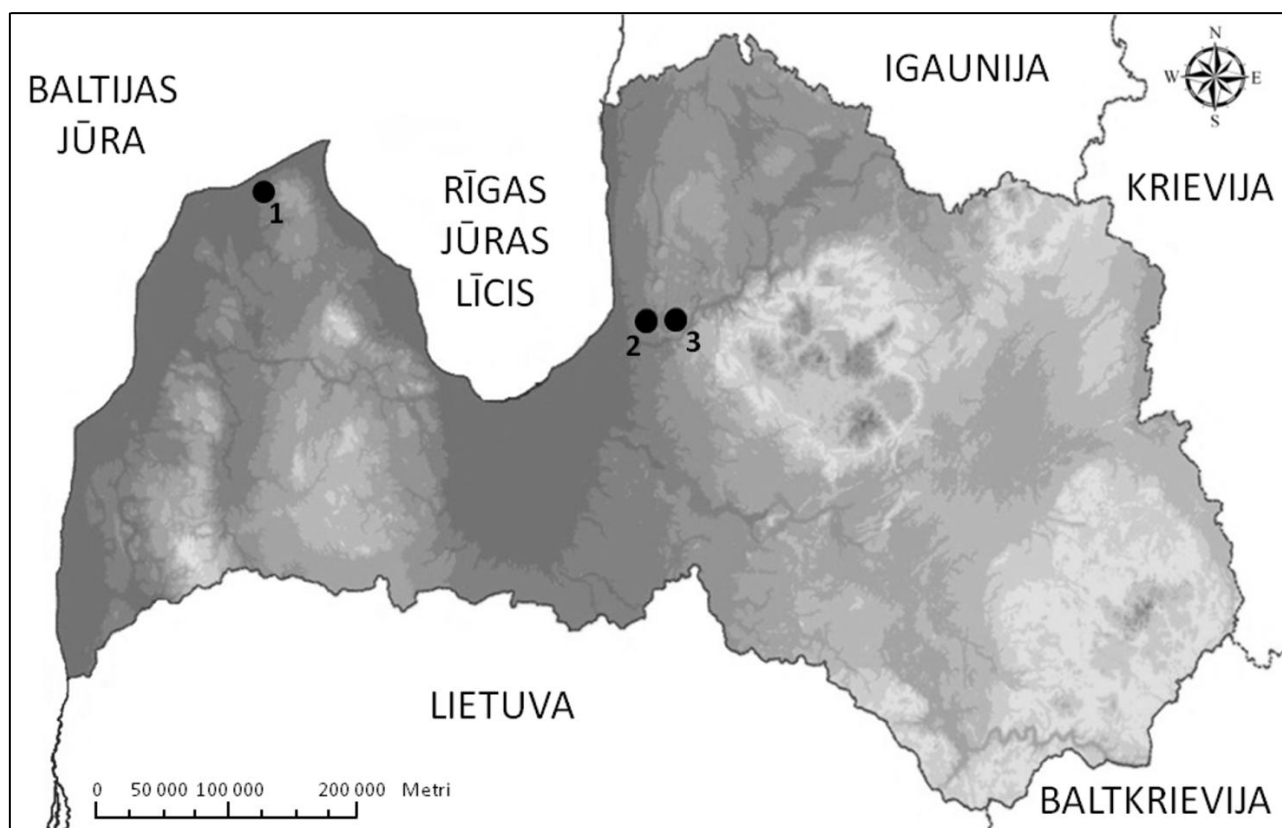
## 2. MATERIĀLI UN METODES

### 2.1. Paraugu ievākšanas vietu raksturojums

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 (Silamiķele, 2010).

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

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.



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

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* nogulumu, kur subkvartārās virsmas vidējais dziļums ir 30 m (Misāns et al., 2001).

Dižpurva ģeogrāfiskais izvietojums ir Piejūras zemienes kāpu – vīgu kompleksā, purva platība sastāda 131 ha. Purva lielāko daļu aizņem augstā tipa purvs (121 ha), kur kūdras slāņa vidējais biezums sastāda 1,8 m, turpretī kūdras slāņa maksimālais biezums vietām sasniedz līdz pat 5 m (Silamiķele, 2010).

Pētītie purvi ir veidojušies dažādos laikos un apstākļos. Eipura purvs sāka veidoties kā zemais zāļu 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 *Pahokee* 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 ražotās HS.

## 2.3. Humusvielu izdalīšana un raksturojums

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 sāļsskābi 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.

*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 humusvielās, un O/C, kas ļauj raksturot skābekli saturošas struktūras.

*HS – Me kompleksveidošanās izpētei* tika izmantota potenciometrijas metode – jonselektīvie elektrodi. Promocijas darba ietvaros tika izmantoti Consort Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> un Ca<sup>2+</sup> jonselektīvie elektrodi (pHoenix Electrode Co.). Elektrodi tika pievienoti Hanna pH 213 mikroprocesoram. Paraugi tika mērīti tos maisot ar Biosan Magnetic stirrer MSH 300 plītiņu – maisītāju. Jonu apmaiņu rada elektriskais lādiņš un no tā izrietošā potenciālu starpība, kas tiek izmērīta.

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



kur  $Cu$  – Cu<sup>2+</sup> molu daudzums šķīdumā,  
 $HS$  – humīnskābju molu daudzums šķīdumā.

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

kur  $[Cu]$  – hidratēto Cu<sup>2+</sup> koncentrācija šķīdumā,  
 $Ko$  – 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).

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

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. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrijas mērījumu precizitātes pārbaudei tika veikta parauga analīze ar zināmām mikroelementu koncentrācijām. Tika salīdzināts Nacionālā standartu un tehnoloģiju institūta standarta references materiāls NIST 1640, kas raksturo piesārņojošos elementus ūdens vidē.

*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.

*Humīnskābju kopējais skābums* tika noteikts, pielietojot titrēšanas metodi, izmantojot manuālo titrēšanas ierīci TitroLine easy (Schott - Geräte GmbH) (Schnitzer, 1982; Tan, 1982).

*Humīnskābju modificēšanas metode* pielāgota pēc Klavins and Eglite, 2000.

*Dzelzs (III) humātu sintēze.* Darba izstrādē kūdras HS tika sintezētas, izmantojot dzelzs (III) hlorīdu. Iegūtajiem dzelzi saturošajiem HS paraugiem procentuālais dzelzs saturs tika noteikts, izmantojot karsēšanas zuduma metodi.

*Metālu un nanodaļiņu sorbcija uz humusvielām.* Sorbēto metālu daudzuma noteikšana veikta ar atomabsorbcijas spektrometru (PerkinElmer Instrument AAAnalyst 220) ar liesmas atomizāciju. Cu, Fe, Zn, Ni, Pb absorbcija tika mērīta acetilēna - gaisa liesmā. Pētījumos tika izmantotas Gāgu purva kūdras (slāņa dziļums 80 – 100 cm) un sintētiskās HV.

*Kopējā organiskā oglekļa noteikšana (TOC)* analīze tika veikta iegūto sorbcijas datu salīdzināšanai un verifikācijai. Kopējais organiskais ogleklis ( $\text{mg l}^{-1}$ ) HV un metālu jonu šķīdumā tika noteikts ar organiskā oglekļa analizatoru Shimadzu TOC-Vcsn (Shimadzu Scientific Instruments).

## 2.4. 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*).



### 3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA

#### 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

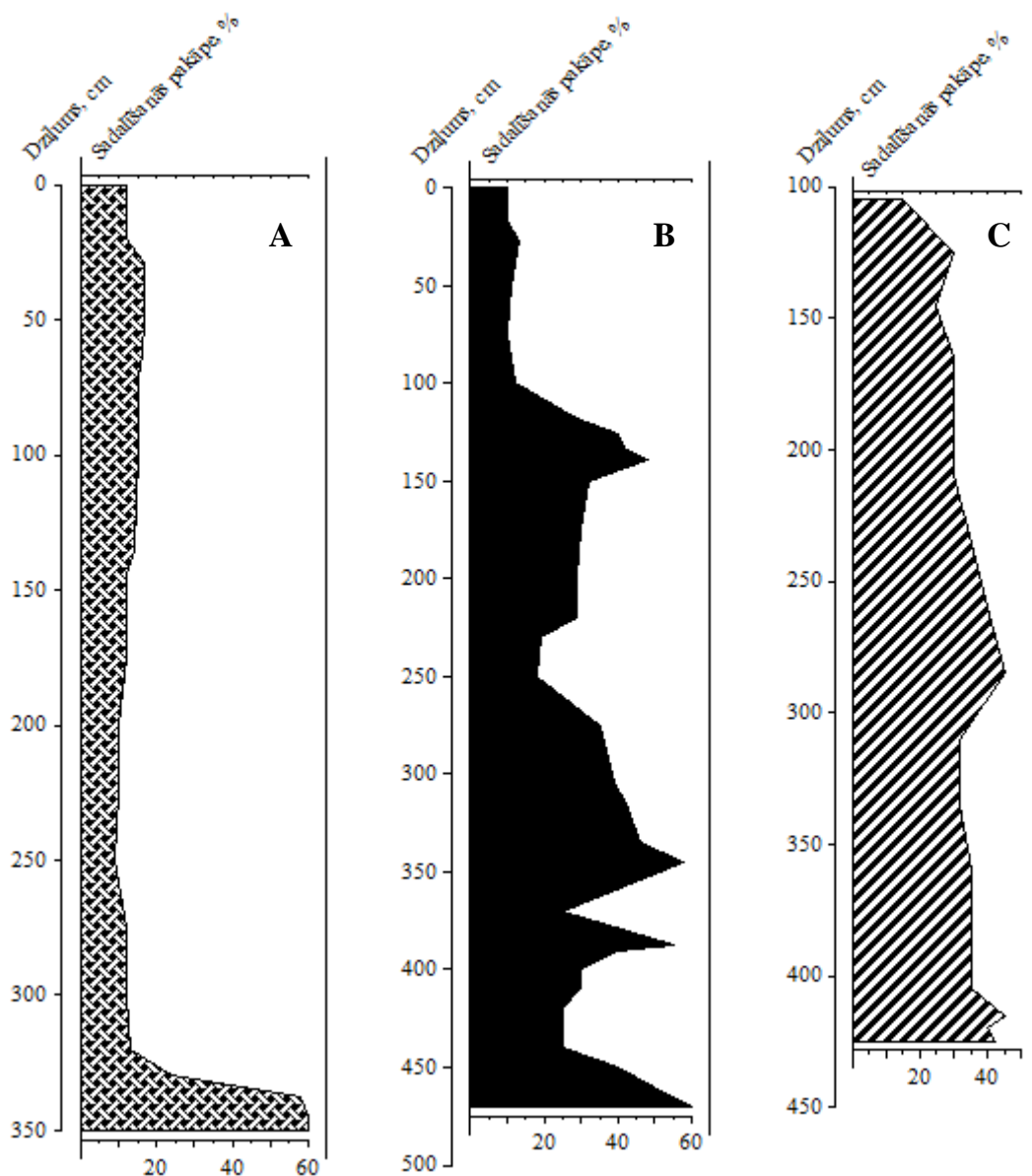
Dzelves purva kūdras iegulas raksturo kā mazzsadalījušos kūdru līdz 2 m dziļumam, dziļāk – kā vidēji un labi sadalījušos, ar nogulumos noteikto pelnu saturu 1,4 – 4,1 % augstā tipa kūdrā un 8,2 % zemā tipa kūdrā. Ūdens piesātinājums kūdrā dažādos slāņos mainījies no 89,75 % līdz 95,5 %, kamēr purvs nav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

Homogēna, gaiši brūna augstā tipa *Sphagnum fuscum* kūdra Dzelves purvā veido salīdzinoši viendabīgu, mazzsadalījušos (10 – 17 %) 320 cm biezu kūdras slāni. Dziļāk tā uzguļ dažus centimetrus bieziem vidēji (25 – 30 %) vai labi sadalījušās (35 – 55 %) priežu - sfagnu, priežu - spilvju un spilvju - sfagnu kūdras slāņiem. Augstāka sadalīšanās pakāpe 55 – 60 % (skat. 3.1. att.) konstatēta priežu - spilvju kūdrā 340 – 350 cm dziļumā. Lielais sfagnu sūnu īpatsvars veido kūdrā ar izteikti zemu minerālvielu daudzumu sausnē – 0,46 - 1,56 % augstā tipa kūdrās. Dzelves purva kūdras relatīvi augstais pelnu saturs (6,68 %) 345 - 350 cm dziļos slāņos liecina par kopumā nelielu sūnu īpatsvaru augstā tipa spilvju kūdrā veidojošajā veģetācijā. Dzelves purva kūdras nogulumu botānisko sastāvu raksturo *Sph. fuscum*, *Sph. magellanicum*, *Sph. rubellum*, *Pinus*, *Eriophorum vaginatum*, *Hypnum* un sīkkrūmi.

Eipura purva virsējo griezuma slāni līdz 330 cm dziļumam raksturo augstā tipa (*Sphagnum fuscum*, spilvju – sfagnu, priežu – spilvju, 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.

Eipura purva kūdras nogulumu botānisko sastāvu raksturo *Sph. fuscum*, *Eriophorum vaginatum*, *Pinus*, *Sph. magellanicum*, *Sph. rubellum*, *Sphagnum angustifolium*, *Carex lasiocarpa*, *Equisetum*, hipnu sūnas un sīkkrūmi. 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 % (skat. 3.1. att.) pārejas zonā starp augstā tipa spilvju – sfagnu kūdrā un augstā tipa spilvju kūdrā 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 kūdrā ar dominējošo *Pinus* sugu. Eipura purva griezuma dziļuma atzīmē 380 cm zemā tipa hipnu kūdras slāni sadalīšanās pakāpe sasniedz 58 %, savukārt, visaugstākā sadalīšanās pakāpe 60 % noteikta zemā tipa kosu kūdrā 460 cm dziļumā ar dominējošo *Equisetum* sugu.

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. Dižpurvā 280 cm dziļumā sadalīšanās pakāpe sasniedz 46 % (skat. 3.1. att.) pārejas zonā starp grīšļu – zāļu kūdrā un grīšļu kūdrā. Sadalīšanās pakāpe 45 % konstatēta 420 cm dziļumā grīšļu – hipnu kūdrā (Silamiķele, 2010).



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

Pētītie purvi 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. 3.2. att.). Kā redzams 3.2. 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, mazaizsūtītās (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, 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. 3.2. att.). Paaugstinātas slāpekļa koncentrācijas novērotas purva augšējā un apakšējā slānī, attiecīgi - 0,2 un 3,1 m. Ūdeņraža (skat. 3.2. att.) un skābekļa (3.2. 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.

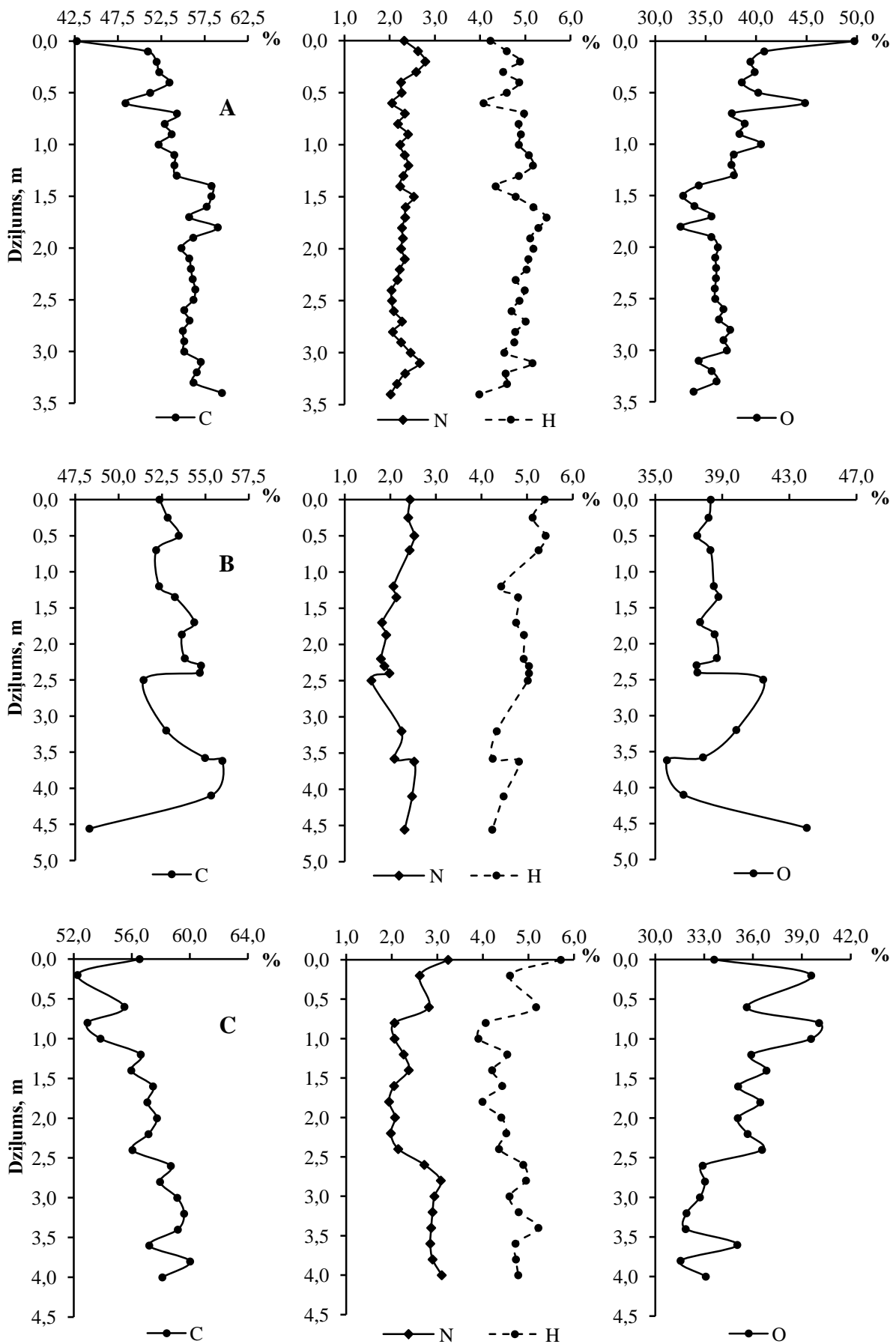
Eipura purva HS elementsastāvs, salīdzinot ar Dzelves purva HS, ir diezgan atšķirīgs: C mainās no 48,32 līdz 55,98 %, H – 4,24 – 5,39 % un N – 1,59 – 2,53 %, O – 35,71 – 44,04 % (skat. 3.2. att.). Ja oglekļa saturs Dzelves purva HS palielinājās līdz ar purva dziļumu, tad Eipura purva HS oglekļa saturs samazinās. 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. 3.2. 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 organiskās vielas sadalīšanās pakāpei.

Skābekļa satura mainībai visai maz līdžības 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. 3.2. 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: 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.



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

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 dzīvajai organiskajai vielai. Iepriekš minētie procesi ir izteikti Dižpurva HS oglekļa un skābekļa satura mainības raksturam – samazinoties skābekļa koncentrācijām, pieaug C saturs Dižpurva HS (skat. 3.2. att.).

Slāpekļa un ūdeņraža satura mainībai Dižpurva HS piemīt diezgan līdzīgs raksturs – koncentrācijas samazinās līdz ar purva dziļumu, tām palielinoties purva apakšējā slānī (skat. 3.2. att.). Paaugstināto N koncentrāciju avots Dižpurva apakšējos slāņos, var būt purva evolūcijas sākotnējā fāzē dominējošo augstāko augu paaugstinātais slāpekļa saturs, vai arī slāpekļa savienojumu ieskalošāns un sorbcija ar gruntsūdeņiem. Ūdeņraža satura 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**

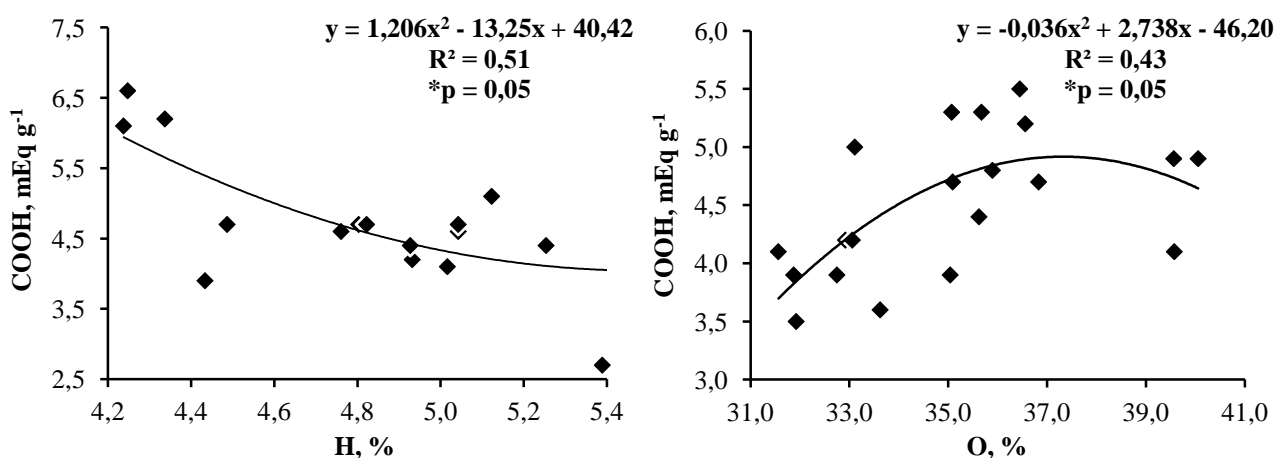
Humusviela (HV)	Elementsastāvs, %					Atsauce
	C	H	N	O	S	
<b>Dzelves HS</b>	54,07	4,76	2,28	37,99	0,89	
<b>Eipura HS</b>	52,82	4,84	2,15	39,14	1,05	Klavins and Purmalis, 2013
<b>Dižpurva HS</b>	56,96	4,62	2,55	35,11	0,76	
<b>References HS (kūdras) (ASV)</b>	56,84	3,60	4,74	36,62	0,70	Humic substances, 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</b> (Īrija)	46,74	4,18	1,50	47,05	0,54	Gao et al., 1999
<b>Kūdras HV</b> (Anglija)	49,76	4,54	2,25	42,05	1,41	
<b>Kūdras HV</b> (Spānija)	59,00	4,30	1,50	35,30	-	Gondar et al., 2005

Otrs nozīmīgs HS uzbūves un īpašību raksturlielums ir funkcionālo grupu sastāvs. Cīhmans (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, novērotas 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 konstatētas.

Analizējot COOH mainību Eipura purva HS, tika novērots, ka paaugstināts to daudzums ir purva apakšējos slāņos (6,1 – 6,6 mEq g<sup>-1</sup>), turklāt, novērota samērā cieša sakarība starp karboksilgrupu saturu un H un O koncentrācijām, iegūstot korelācijas koeficientus  $R^2=0,51$  un  $R^2=0,43$  (skat. 3.3. att.).



3.3. attēls. Pāru korelācija starp COOH, H un O saturu Eipura purva humīnskābēs

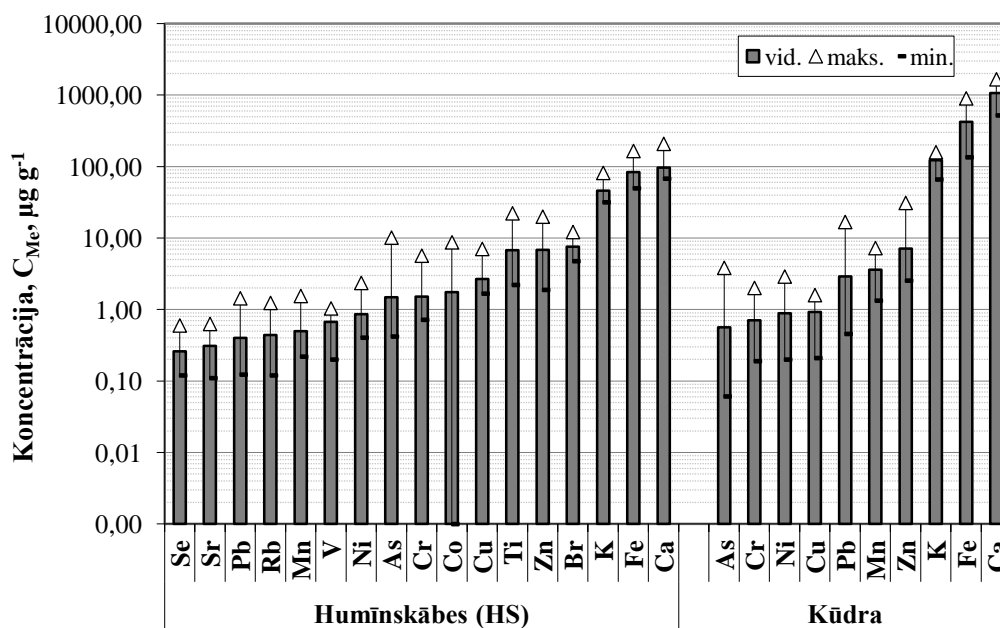
Salīdzinot karboksilgrupu koncentrācijas un to mainību pētīto purvu HS, var secināt, ka Eipura purva HS molekulas sastāvā to ir visvairāk un to koncentrācijas variē no 2,5 – 6,5 mEq g<sup>-1</sup>, kas liecina par HS molekulas hidrofilo dabu un augsto karboksilgrupu saturu.

### 3.2. Metālu saturs pētīto purvu kūdras humīnskābēs

Promocijas darba ietvaros Dzelves, Dižpurva un Eipura purvu kūdras humīnskābēs tika noteikts 20 ķīmisko elementu – Fe, Pb, As, Cu, Ca, Mn, Cr, Ni, K, Zn, Ti, Se, V, Sr, Co, Rb, Br, Na, Mg, Cd – saturs (skat. 3.4. 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, ņemot vērā purvu veidošanās apstākļu ietekmi uz elementu koncentrācijām. Noteikto elementu koncentrāciju analīze parāda, ka to izkliede Dzelves, Dižpurva un Eipura purvu griezumos ir intervālā no 208,16

līdz  $0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ , kur vislielākās izkliedes tika novērotas dominējoši dabiskas izcelsmes 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 izkliedes 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 izklieve pētīto purvu kūdrā ir intervālā no  $1665,0$  līdz  $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ , kur vislielākās izkliedes 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, antropogēnās izcelsmes elementu, kā Pb, As, Cr, Ni, Cu koncentrācijas ir augstākas kūdras HS nekā kūdrā (skat. 3.4. att.).



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

Promocijas darbā pētīto HS noteiktie ķīmiskie elementi un to koncentrācijas tika salīdzināti ar citu valstu pētījumu 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 purvs, Dižpurvs, Eipura purvs), 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. Atšķirības nozīmīgāko elementu un mikroelementu saistīšanā Eipura, Dižpurva, Dzelves kūdrā un HS vēl vairāk uzsvēr korelācijas nozīmi starp metālu koncentrācijām kūdrā un kūdras humīnskābēs, kā arī starp atšķirīgiem metāliem.

### 3.3. Humīnskābju – metālu kompleksu raksturojums

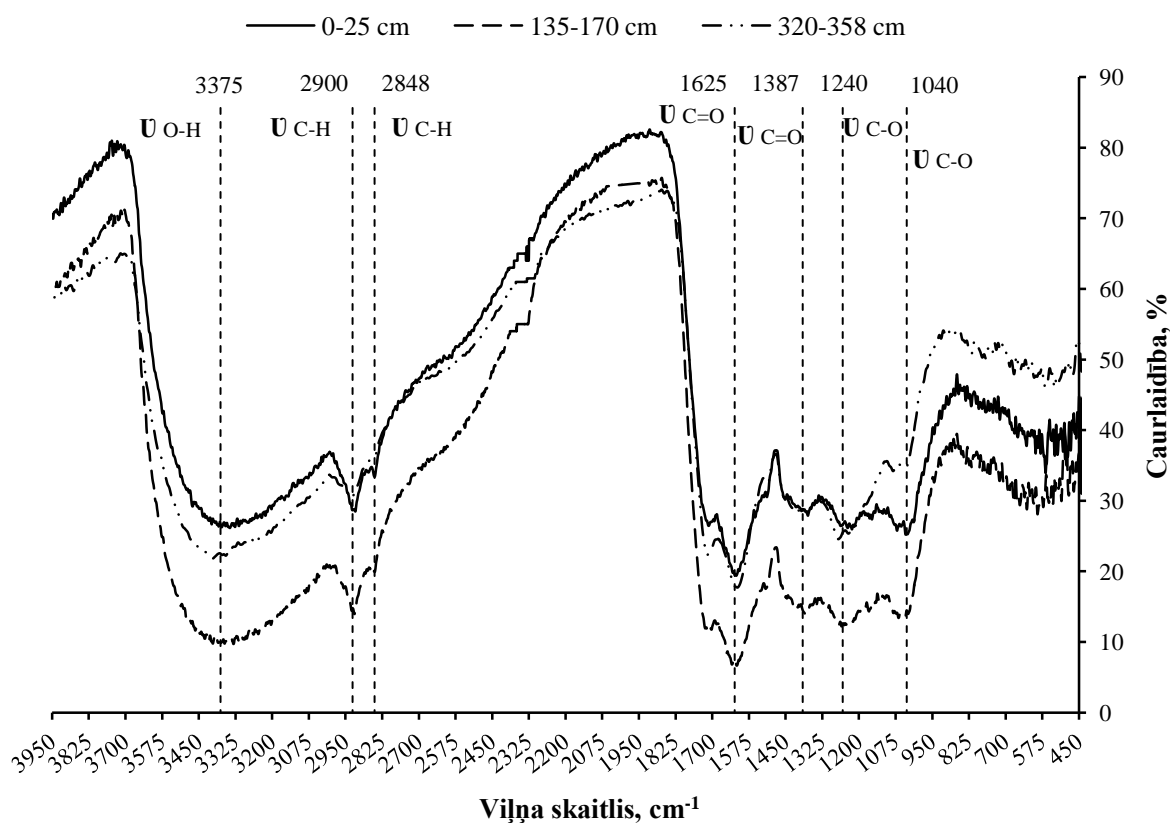
Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma (FTIR) spektrometrija raksturo daudzu nozīmīgu funkcionālo grupu klātbūtni HS molekulā, kā metilēngrupas, karboksilgrupas, hidroksilgrupas. Lai pētītu humīnskābju sastāvā esošo saišu mainību, veidojot kompleksus ar metālu joniem, HS paraugiem, kas izdalīti 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  $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  (skat. 3.5., 3.6. 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 (skat. 3.7. att.) uzrāda maksimālo absorbcijas joslu spektra daļā  $3450 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  un  $3475 - 3325 \text{ cm}^{-1}$ , kas liecina par OH grupu klātbūtni.

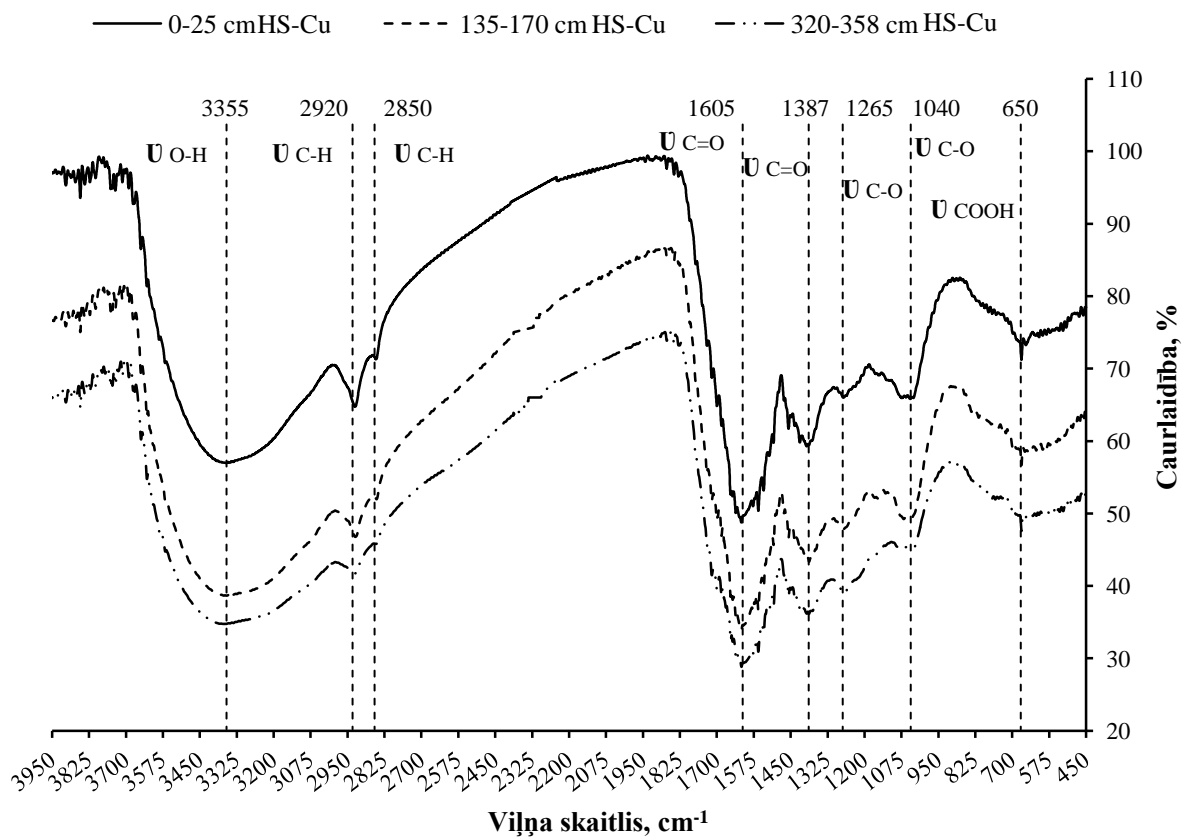
Ar S un N saturošām funkcionālajām grupām modificētām HV un to Cr(III) jonu veidotajiem kompleksiem (skat. 3.9. att.) novērojama absorbcijas josla spektra apgabalā  $1720$  un  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , norādot uz karbonskābju C=O valences svārstībām.

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 (skat. 3.8. att.).

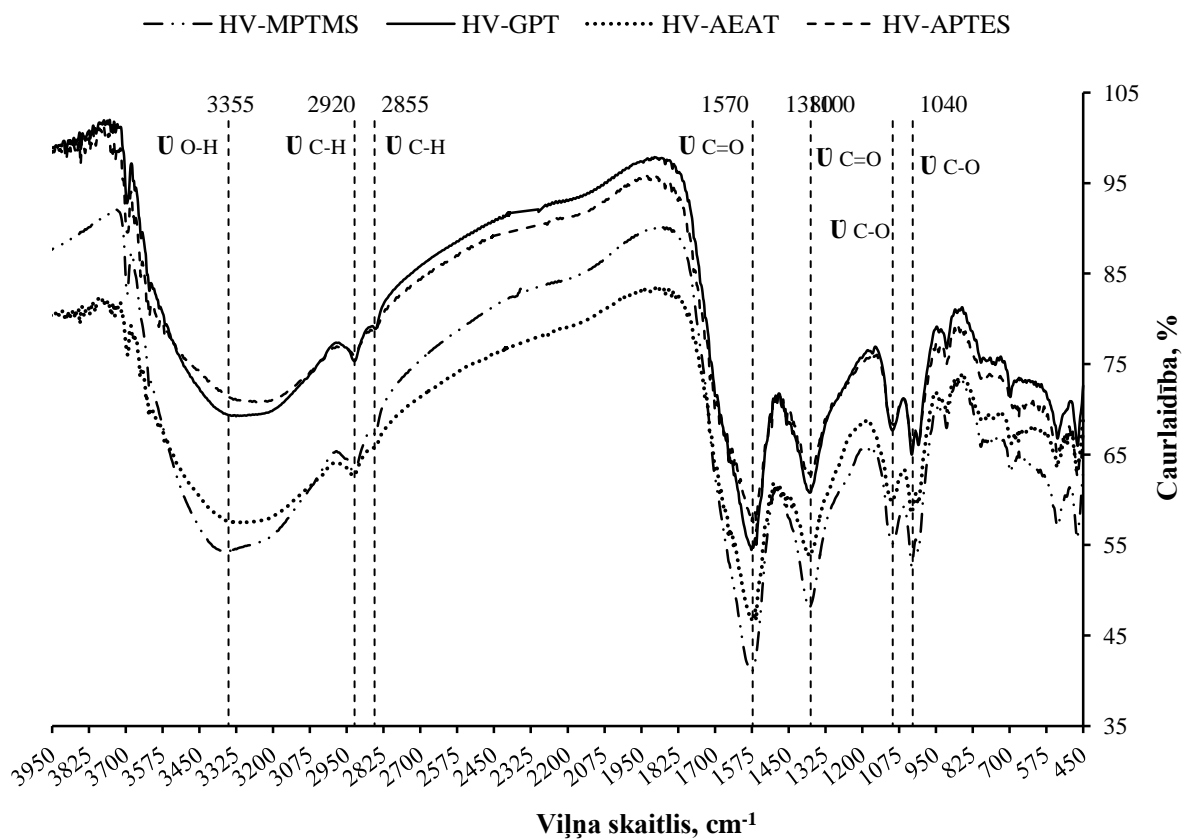


3.5. attēls. Infrasarkanie spektri tīrām Eipura purva humīnskābēm

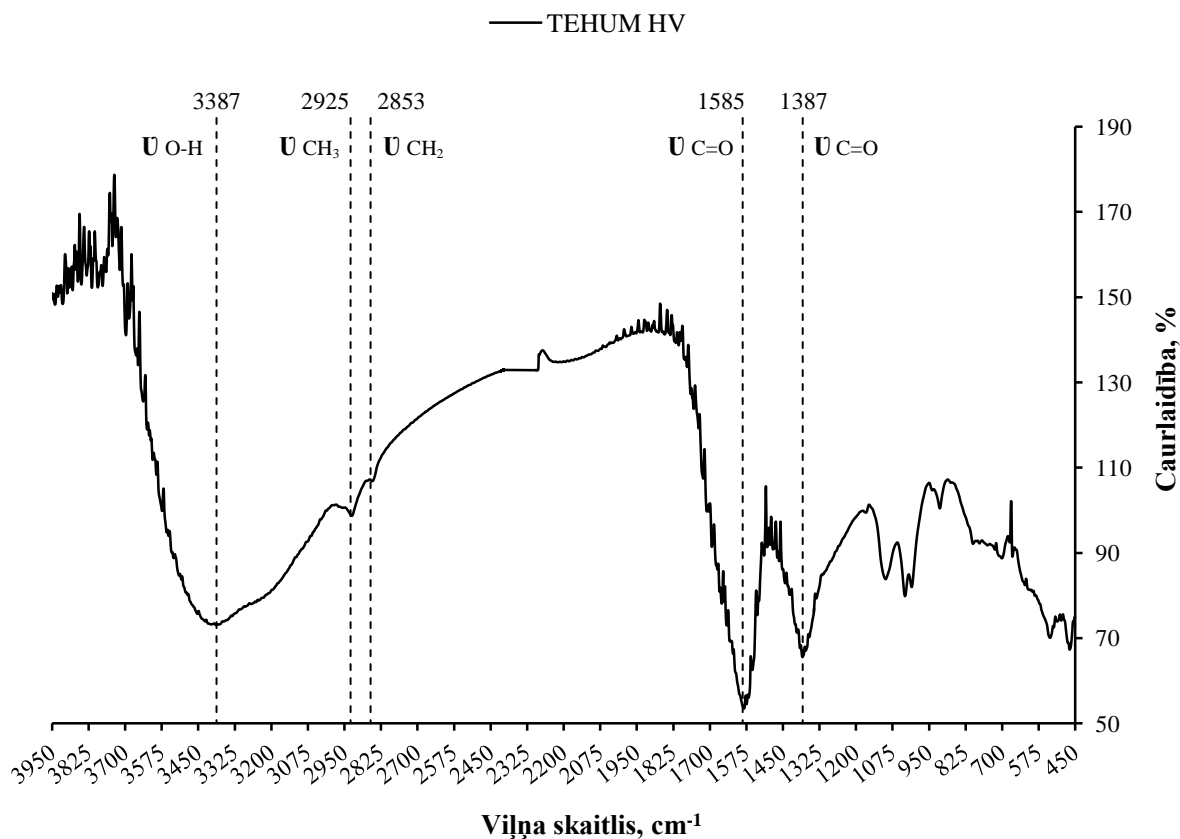




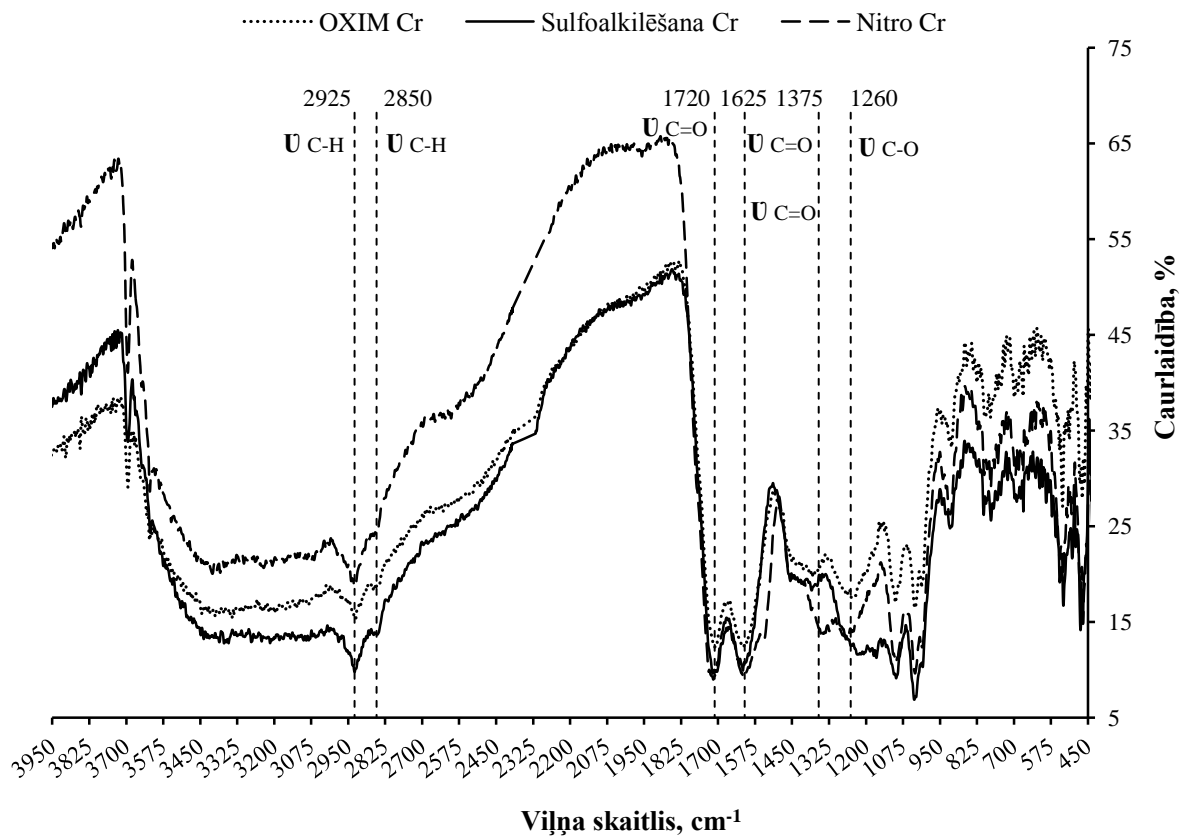
3.6. attēls. Infrasarkanie spektri Eipura purva humīnskābju un vara jonu veidotajiem kompleksiem



3.7. attēls. Infrasarkanie spektri modificētajām humusvielām



3.8. attēls. Infrasarkanie spektri rūpnieciskas izcelsmes TEHUM humusvielām



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

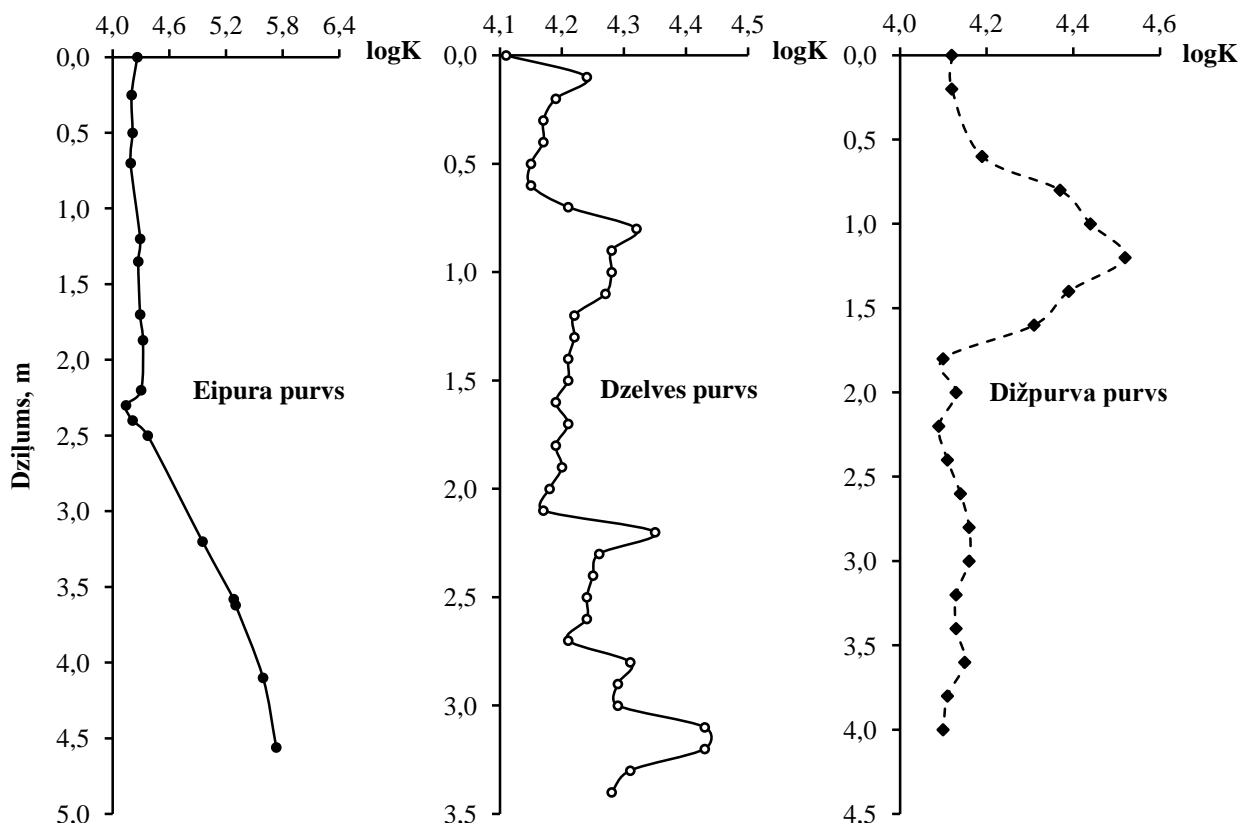
Minēto saišu analīze uzrāda metālu jonu klātbūtni kompleksveidošanās un metālu saistīšanās procesā. COOH grupu un fenolu OH absorbcijas izmaiņas acīmredzami parāda, ka tās ir atbildīgas par lielāko daļu no saistīto metālu daudzuma.

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 analīzē tika iegūta atziņa, ka gan trīsvērtīgā hroma joni, gan divvērtīgie vara joni spēj aktīvi veidot kompleksus ar HV, pateicoties augstām to kompleksveidošanās spējām.

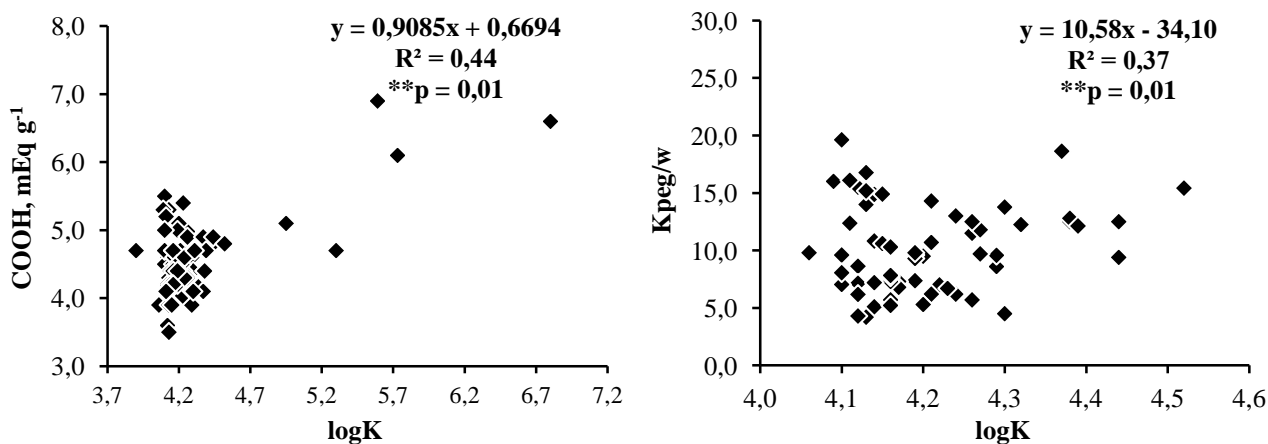
### **3.4. Humīnskābju – metālu kompleksveidošanās izpēte, izmantojot potenciometrijas metodi**

Pētītajiem purviem tika iegūtas stabilitātes konstantes vērtību amplitūdā no 4,06 – 5,73, kur  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ( $\log K$ ) 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. 3.10. 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. 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. 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 vidējos 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. Galvenās atšķirības stabilitātes konstantēs no Dzelves, Eipura un Dižpurva izdalītajām HS rada karboksilgrupu, aromātisko struktūru atšķirības, kā arī aromātisko struktūru kvantitatīvais daudzums HS. Noteicošā kompleksveidojošā grupa HS molekulā ir karboksilgrupas ( $R^2=0,44$ ) (skat. 3.11. att.), taču kompleksu stabilitātei liela nozīme ir aromātisko un alifātisko struktūru daudzumam HS molekulā. HS kompleksveidošanās spējas ietekmē to spēja veidot micellārus 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 (skat. 3.11. att.).



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



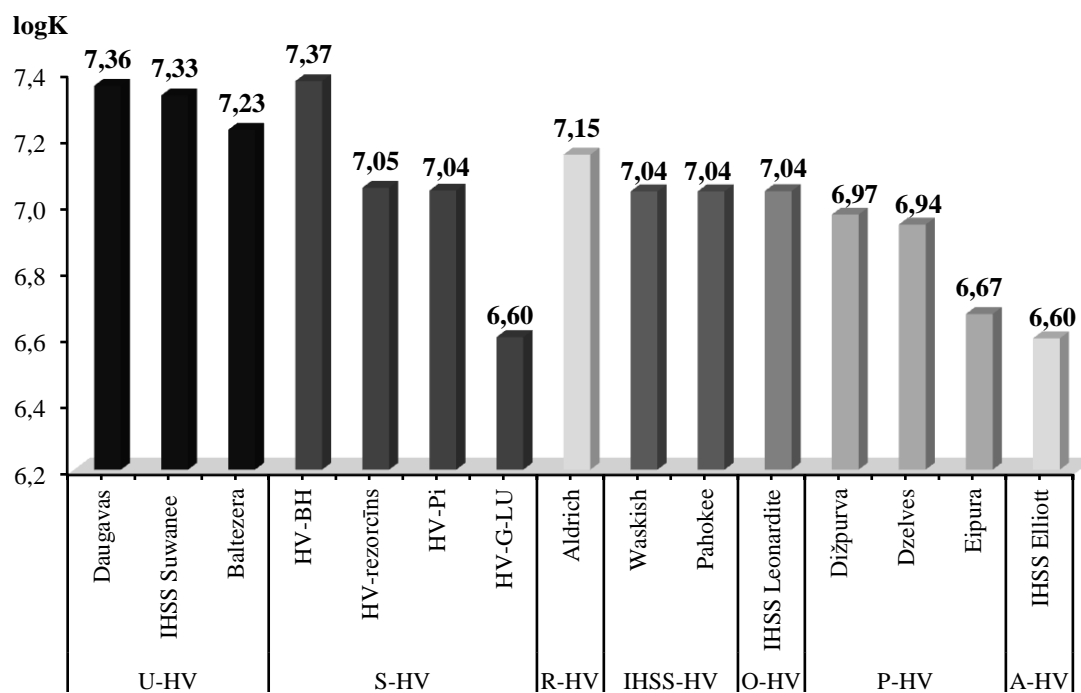
3.11. attēls. COOH un  $K_{\text{peg/w}}$  koncentrācijas atkarība no  $\log K$  pētiro purvu humīnskābēs

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.

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

Darbā tika noteiktas  $Pb^{2+}$  kompleksveidošanās stabilitātes konstantes  $\log K$ , atkarībā no humusvielu izcelsmes (skat. 3.12. att.):

- ar ūdeņu izcelsmes (U-HV) – Daugavas, Baltežera, *IHSS Suwanee HV* no 7,23 – 7,36;
- ar sintezētām HV (S-HV) – HV-G-LU, HV-rezorcīns, HV-Pi, HV-BH no 6,60 – 7,37;
- ar IHSS piedāvātajiem references 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-HS) – Dzelves, Eipura, Dižpurva kūdras HS  $\log K$  vērtības no 6,67 – 6,97;
- ar augšņu (A-HS) – *IHSS Elliott HS* – 6,60.



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

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 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 Suvanī upes sedimentiem, izskaidro paaugstināto svina  $\log K$  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 konstanšu vērtības ar svinu.

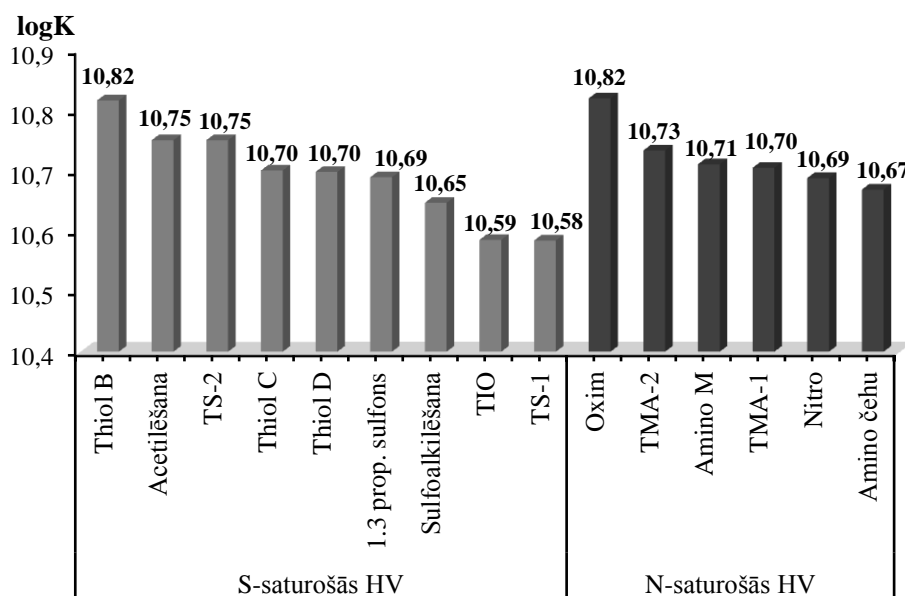
Augsto kompleksveidošanos ( $\log K=7,15$ ) spēju starp rūpnieciski ražotajām (Aldrich) humusvielām un svinu iespējams nosaka šo humusvielu avota (leonardīta) īpašības un augstā karboksilgrupu, hidroksilgrupu, karbonilgrupu koncentrācija tajā, tādēļ leonardīta humusvielām piemīt augsta katjonu apmaiņas kapacitāte. Galvenās funkcionālās grupas, kas atbild par  $Pb^{2+}$  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).

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  $Pb(II)$ .

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

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. 3.13. att.).

Ar sēra un slāpekļa grupām modificētas HV uzrādīja līdzīgas spējas veidot kompleksus ar kalcija joniem. Nedaudz labāk divvērtīgā kalcija jonus saista N-saturošās HV, kur vidējā  $Ca^{2+}$  stabilitātes konstantes vērtība sastāda 10,72, turpretī, ar S-saturošām grupām modificētām HV vidējā logK vērtība atbilst 10,69.



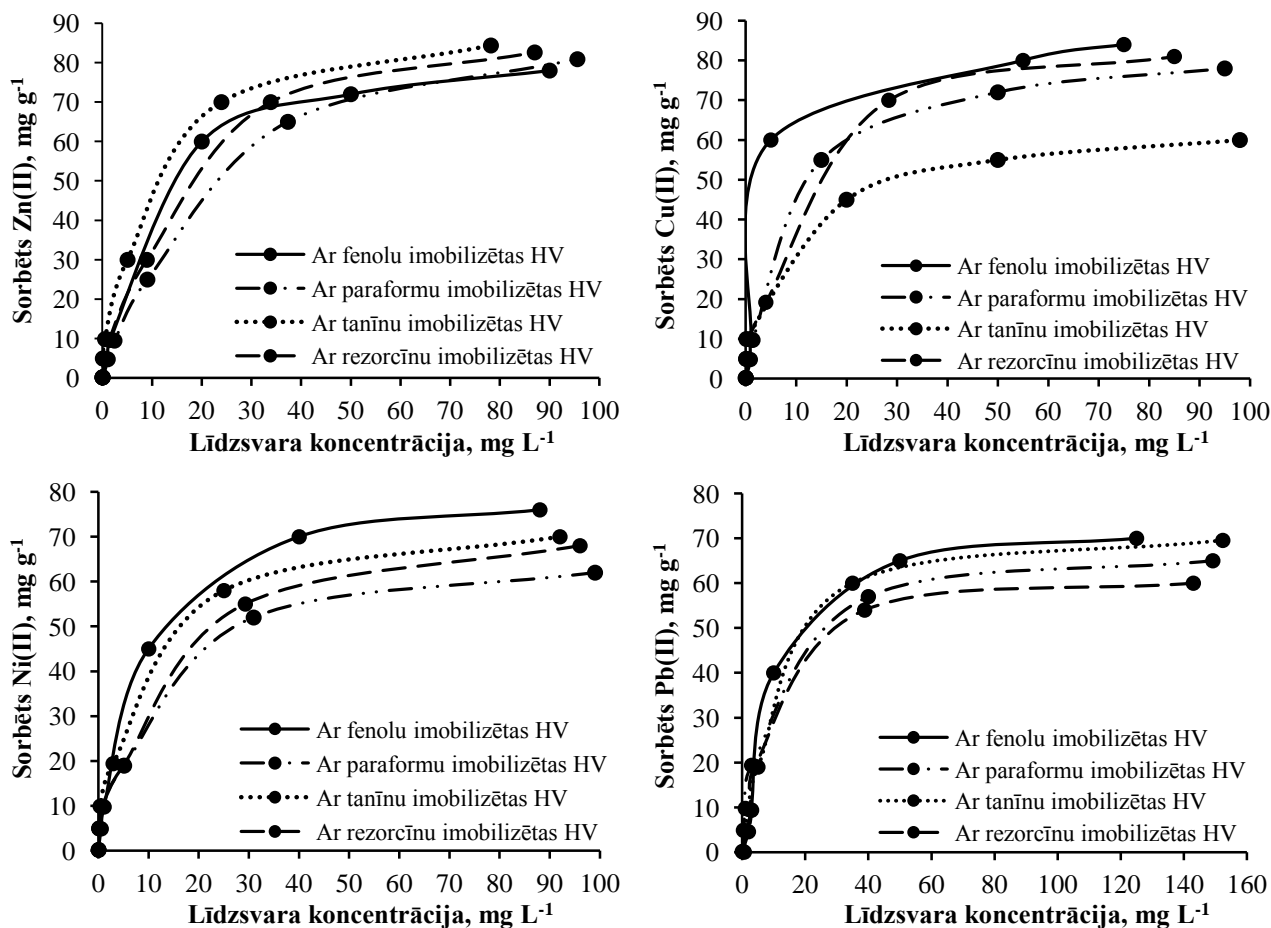
3.13. attēls. Kalcija kompleksveidošanās stabilitātes konstantes ar sēra un slāpekļa grupu saturošām modificētām humusvielām

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 konstantes 10,32).

### 3.5. Metālu sorbcija uz humusvielām

#### 3.5.1. Metālu sorbcija uz imobilizētām humusvielām

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, Fe – sorbcijai (skat. 3.14. att.). Sorbcijas rezultāti apstiprināja, ka HV piemīt spēcīga saistīšanās spēja attiecībā uz pētītajiem ķīmiskajiem elementiem, veidojot samērā stabilus kompleksus.



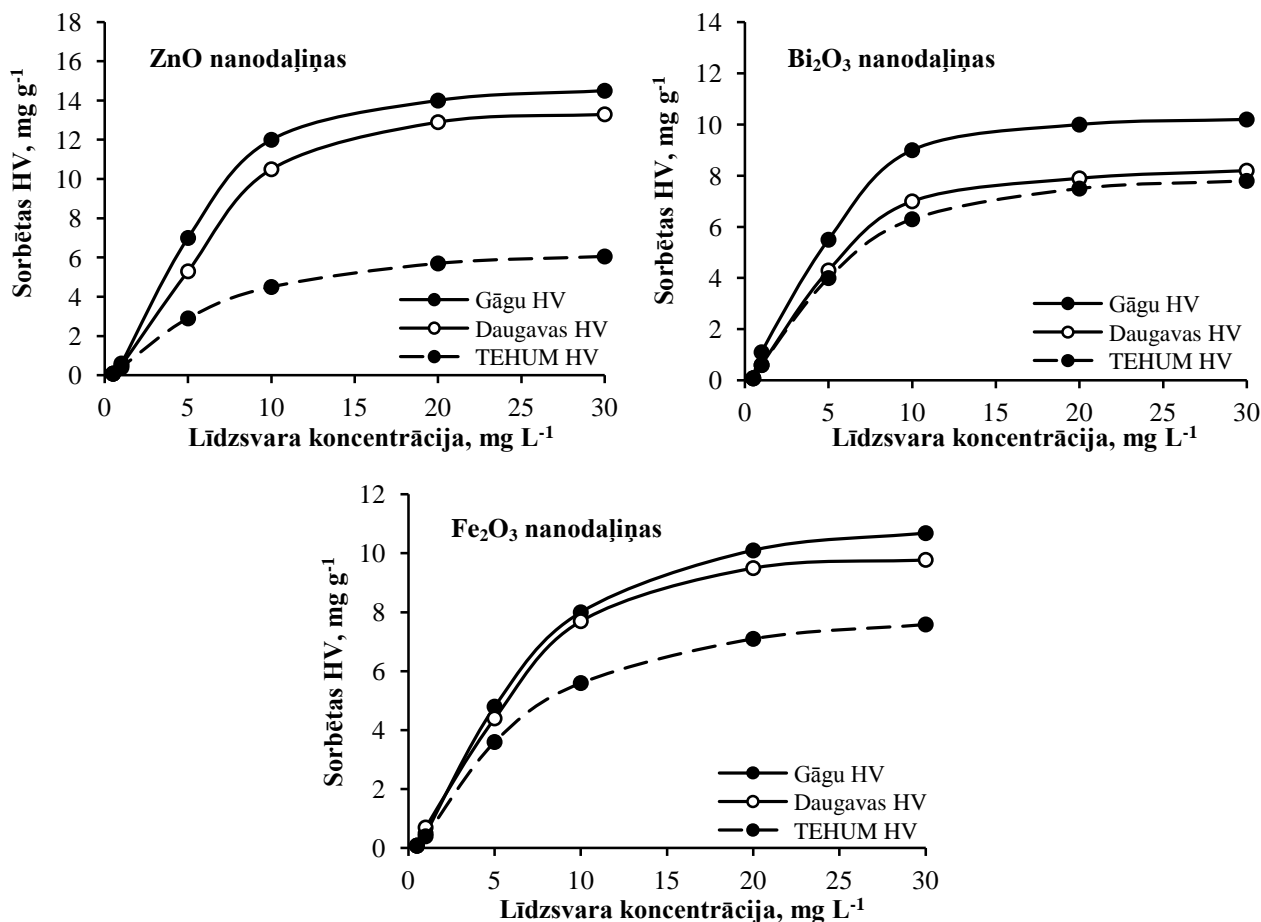
3.14. attēls. Zn, Cu, Ni, Pb sorbcijas izotermas uz imobilizētajām HV

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.

### 3.5.2. Dažādas izcelsmes HV sorbcija uz nanodaļiņām

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 (3.15. att.).



3.15. attēls. Dažādas izcelsmes HV sorbcijas izoterms, izmantojot Zn, Bi, Fe nanodaļiņas

Sorbcijas eksperimenti parādīja, ka nanodaļiņu sorbcija uz kūdras HV, kas izdalītas 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 acīmredzami mainās sorbcijas procesa laikā, bet būtiski neietekmē sorbcijas kapacitāti.

Humusvielu spēju saistīt nanodaļiņas var izskaidrot ar HV adsorbciju uz to virsmām, radot t.s. elektrostātisko atgrūšanās efektu (Zhang et al., 2013). Pie augstākām 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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 40 nm (ZnO), 28 - 56 nm (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

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



## 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. 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.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
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, 234. lpp.
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. 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
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., Cocozza, 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., Cocozza, 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., Cocozza, 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., Rattanaudompol, 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

Elektroniskie resursi:

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

