

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З ІОНАМИ ФЕРУМУ, АЛЮМІНІЮ І ХРОМУ

© Олійник Л. П., 2017

Досліджено взаємодію іонів Феруму, Алюмінію та Хрому з гуміновими кислотами за різних значень рН суміші. Концентрація іонів металу, зв'язаних з гуміновою кислотою, є пропорційною до концентрації іонів металу у водному розчині при рН 3 та низьких концентраціях іонів металів. Відношення кількості іонів Феруму, пов'язаних з гуміновою кислотою, від кількості кислотних груп у гумінових кислотах більше 1,5, за високої концентрації іонів заліза у розчині. Це пов'язано з утворенням димерів іонів тривалентного Феруму та їх взаємодією з кислотними групами гумінових кислот. Радіус частинок, утворених у реакції гумінових кислот з іонами Феруму, не залежить від рН і зменшується в реакції з іонами Хрому та Алюмінію за рН вище 4. Збільшення концентрації іонів металу призводить до збільшення радіуса частинки за низької концентрації іонів металу, що досягає постійного значення за високих концентрацій іонів металів і рН 6,1.

**Ключові слова:** гумінові кислоти; іони заліза, алюмінію і хрому.

L. P. Oliynyk

## INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF HUMIC ACIDS WITH FERRIC, ALUMINUM AND CHROMIUM IONS

© Oliynyk L. P., 2017

The interaction of ferric, aluminum and chromium ions with humic acids at different pH values of the mixture has been investigated. The concentration of metal ions bound with the humic acid is proportional to the concentration of metal ions in aqueous solution at pH 3 and at low concentrations of metal ions. The ratio of the amount of ferric ions bound with the humic acid to the amount of acidic groups in humic acids is over 1.5 with a high ferric ion concentration in the solution. This is due to the formation of dimers of ferric ions and their interaction with the acidic groups of humic acids. The radius of the particles formed in the reaction of humic acids with ferric ions does not depend on the pH value and decreases in the reaction with chromium and aluminum ions at the pH values above 4. An increase in the concentration of metal ions leads to an increase in the particle radius at a low metal ion concentration reaching a constant value at high metal ion concentrations and at pH 6.1.

**Key words:** humic acids, ferric, aluminum and chromium ions.

**Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій.** Гумінові кислоти є основним органічним компонентом ґрунту, і вони є важливими для його родючості [1]. Гумінові сполуки, утворені з побутових відходів [2–4], можна використовувати у сільському господарстві. Захист від водної ерозії ґрунтів пов'язаний з утворенням нерозчинних гумінових сполук з неорганічними

матеріалами. Натрієві солі гумінових кислот використовуються у промисловості для стабілізації мінеральних дисперсій. Гумінові кислоти – це суміш поліелектролітів, що охоплюють широкий діапазон молекулярної маси і містять карбоксильні і гідроксильні функціональні групи [5]. Вони зв'язують багато неорганічних іонів, зокрема таких, як Алюміній [6, 7] і Ферум [8]. Дослідження адсорбції іонів Міді біовідходами, що містять гумінові кислоти, показали [9, 10], що концентрація іонів Міді, зв'язаних з гуміною кислотою, зменшується, коли рН суміші зростає. Кількість іонів Міді, зв'язаної з органічними речовинами, лінійно зростає із збільшенням початкової концентрації іонів Міді [11]. Іони Феруму і Кальцію, зв'язані з гуміновими речовинами, іммобілізовані на силікагелі, здатні утворювати гідрофобні і гідрофільні поверхні [12]. Здатність гумінових кислот утворювати зв'язок з вільними іонами металу у дуже розбавлених водних розчинах зменшується у порядку  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  [13]. Це пов'язано з активністю хелатів фенольних і карбоксильних груп гумінових кислот та активністю координованих іонів металу.

**Мета роботи** – вивчити взаємодію гумінових кислот з іонами трихвалентних металів і утворення нерозчинних у воді речовин.

**Експериментальна частина.** Гумінові кислоти, що містять 1,02 % азоту, 49,10 % вуглецю і 5,15 % водню, були придбані на Олайнському заводі хімічних реактивів. Вміст кислотних груп, знайдених потенціометричним титруванням – 3,6 ммоль /л. феруму сульфат, алюмінію сульфат і хрому нітрат – реагенти марки х.ч., тому їх використовували без подальшого очищення. Суміші гумінових кислот з солями металів були попередньо підготовлені. Розрахований об'єм 2–15 % водного розчину солі металу додавали до розрахованого об'єму 2–10 %-го водного розчину або дисперсії гумінових кислот за температури 18 °С під час перемішування суміші. рН дисперсії регулювали додаванням розчину хлористоводневої кислоти або гідроксиду натрію. Дисперсію перемішували протягом 2 год за температури 18 °С, а потім коригували рН. Дослід повторювали один або два рази. Коли рН дисперсії не змінювалось протягом 4 год, то суміш відцентрифугували. Початкові концентрації іонів металів і гумінових кислот у суміші були розраховані з урахуванням об'єму суміші, для іонів металу від 0,5 до 200 ммоль/л та від 1 до 50 г/л для гумінових кислот. Концентрація гумінових кислот у воді була знайдена гравіметричним і колориметричним методами після центрифугування цієї суміші за  $10,000\text{ c}^{-1}$  протягом 30 хв. Оптичну густину розчину вимірювали на спектрофотометрі Sperecord 40 при 400 нм. Різниця між отриманими даними за допомогою цих двох методів становила менше як за 5 %.

Концентрацію іонів металу у розчині при рН ~ 3 було знайдено колориметричним методом після центрифугування суміші. До розчину солі феруму додавали розчин амонію роданіду для утворення комплексу з іонами Феруму. Оптичну густину комплексу ферум роданіду вимірювали за 364 нм. Концентрацію іону Хрому у розчині було знайдено після окислення його хлорною кислотою та утворення комплексу з 1,5-дифенілкарбоксиазидом. Оптичну густину розчину комплексу вимірювали за 540 нм. Концентрацію зв'язаних іонів металу розраховували як різницю між початковою концентрацією іонів металу у суміші і концентрацією іонів металу у розчині після центрифугування.

Середній радіус частинок був визначений нефелометричним методом і розрахований за допомогою рівняння Шифріна-Слоніма [13]. Оптичну густину суміші вимірювали відразу після змішування реагентів і стабілізування рН. Частину дисперсії відцентрифугували і вимірювали оптичну густину розчину. Різниця між ними була використана для розрахунку середнього радіуса частинок.

**Результати та їх обговорення.** Дослідження розчинності гумінових кислот при рН 6,8 додаванням солей алюмінію, хрому, феруму показали, що за концентрацій солей нижче, ніж 1 ммоль/л утворюється дисперсія. Збільшення концентрації солі призводить до збільшення концентрації дисперсії. Концентрація гумінових кислот у розчині після центрифугування дисперсії і відділення осаду зменшується (рис. 1), концентрація солі металу у суміші перед центрифугуванням збільшується. Більша частина гумінових кислот осідає при додаванні 40 ммоль/л солей

хрому або алюмінію. Відношення концентрації солі металу у суміші до концентрації кислотних груп гумінових кислот близька до 3. Водночас рН розчину зменшується приблизно до 4, рН суміші гумінових кислот з сульфатом феруму зменшується до 3 за концентрації солі тривалентного феруму у суміші, близькій до 30 ммоль/л, гумінові кислоти фактично нерозчинні при цьому рН.

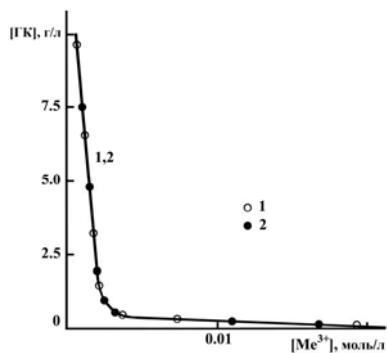


Рис. 1. Взаємозв'язок між концентрацією гумінових кислот у розчині та початковою концентрацією іонів Хрому (1) та іонів Алюмінію (2) за початкової концентрації гумінових кислот 12,5 г/л і рН 6,8

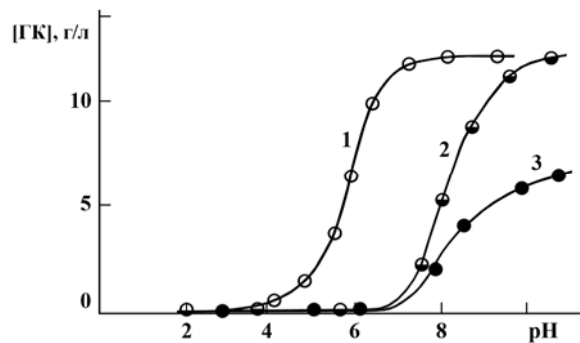
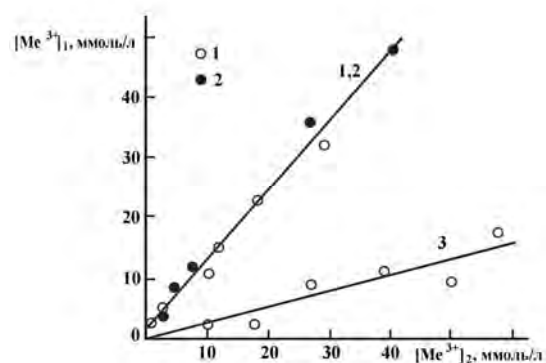


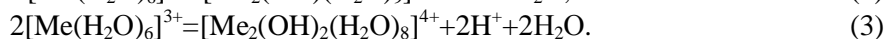
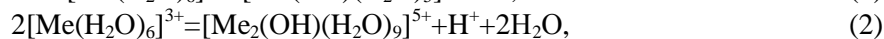
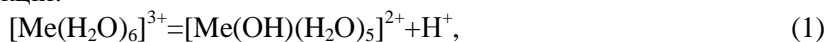
Рис. 2. Залежність концентрації гумінових кислот у розчині від рН розчину, за початкової концентрації гумінових кислот 12,5 г/л (1, 2), іонів Алюмінію 62 ммоль/л (2), іонів Феруму 58 ммоль/л (3)

Розчинність гумінових кислот залежить від рН розчину. З додаванням розчину гідроксиду натрію до дисперсії гумінових кислот при рН близько 3 розчинність гумінових кислот збільшується і вони фактично розчиняються при рН, близькому до 8 (рис. 2). Додавання розчину солі тривалентного металу до дисперсії гумінових кислот зменшує його розчинність. Гумінова кислота фактично розчинна при рН вище 10 за присутності солі алюмінію. Це, очевидно, пов'язано з утворенням натрію алюмінату і натрію гумату у цій області рН (рис. 2). За присутності солі феруму розчинність гумінових кислот зростає при рН вище 7, але частина розчинних гумінових кислот становить не більше 60 % при рН 11. У цьому випадку утворюються нерозчинні частинки солі феруму які сорбовані на макромолекулах гумінових кислот. Дослідження взаємодії іонів металів з гуміною кислотою при рН 3,2 показали (рис. 3), що концентрація іонів металу, зв'язаних з гуміною кислотою, пропорційна до концентрації іонів металу у розчині. За низької вихідної концентрації іонів феруму у суміші, концентрація його у розчині близька до нуля. Початкове значення рН гумінових кислот в діапазоні 3-6.8 фактично не залежить від концентрації іонів Феруму, зв'язаного гуміною кислотою (рис. 3, криві 1, 2). Співвідношення концентрації іонів Феруму, зв'язаних з концентрацією кислотних груп гумінових кислот, досягає 1,5 за концентрації іонів металів у розчині 40 ммоль/л. Це вказує на те, що тільки частина іонів металів зв'язана з кислотними групами гумінових кислот хімічними зв'язками, а частина з них адсорбується з утворенням частинок. Концентрація іонів Хрому, зв'язаних з гуміновими кислотами, нижча, ніж іонів Феруму (рис. 3, крива 3).

Рис.3. Взаємозв'язок між концентрацією іонів металу зв'язаних з гуміною кислотою та концентрацією іонів металу у водному розчині при рН 3.2 для іонів Феруму (1,2) іонів Хрому (3) за початкового рН гумінової кислоти 6.8 (1) та 3.2 (2,3) концентрація гумінових кислот 10–15 г/л



Відношення концентрації іонів Хрому, зв'язаних гуміновими кислотами, до концентрації кислотних груп гумінових кислот у суміші менше ніж 1 за концентрації іонів Хрому у розчині, близькому до 60 ммоль/л. Відмінність між реакцією гумінових кислот з іонами Хрому і іонами Феруму може бути пов'язана з різницею у ступені гідролізу їх солей. У наших експериментах були використані розбавлені розчини солей металів, які були частково гідролізовані у них перед взаємодією з гуміновими кислотами. Реакція проходить між гуміновими кислотами та продуктами гідролізу солей металів. Дослідження рН водних розчинів солей металу дає змогу встановити механізм першого етапу формування гумінових солей цих металів. Гідроліз солей металів може перебігати відповідно до таких реакцій:



Утворення аквакатіонних (III) димерів за допомогою гідролізу солей тривалентних металів описано у [14, 15]. З рівнянь (1) – (3) були отримані рівняння для визначення рН від початкової концентрації іонів металів у рівноважному стані:

$$-\text{pH} = \frac{1}{2} \log(K_p) + \frac{1}{2} \log([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{3+} - [\text{H}^+]), \quad (4)$$

$$-\text{pH} = \frac{1}{2} \log(K_p [\text{H}_2\text{O}]^2) + \log([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{3+} - 2[\text{H}^+]), \quad (5)$$

$$-\text{pH} = \frac{1}{3} \log(K_p [\text{H}_2\text{O}]^2 / 2) + \frac{2}{3} \log([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{3+} - [\text{H}^+]), \quad (6)$$

де  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]_0^{3+}$  – початкова концентрація іонів металу.

Як бачимо з формул (4) – (6), для цих рівнянь значення коефіцієнтів перед логарифмом концентрації іонів металу різні. Отже, основна реакція гідролізу солі металу може бути знайдена за допомогою аналізу експериментальних даних за залежністю рН розчину від початкової концентрації солі металу. Експериментальні дані по гідролізу алюмінію сульфату, хрому нітрату та феруму сульфату лежать на прямих, відповідно до (4) – (6). Проте значення дотичних нахилу прямих близькі до 1 для алюмінію і солей хрому і 0,75 – для солей феруму. Отже, основна реакція гідролізу солей алюмінію і солей хрому є реакція (2), а солі феруму є реакцією (3). Прямі лінії відповідно до рівняння (5) для гідролізу солей алюмінію і хрому і відповідно до рівняння (6) для солі феруму показані на рис. 4. Коефіцієнти кореляції дорівнюють 0,996, 0,991 і 0,988; дотичні нахилу прямих дорівнюють  $1,01 \pm 0,07$ ,  $0,98 \pm 0,08$ , і  $0,77 \pm 0,10$  для солей алюмінію, хрому і феруму, відповідно. Логарифм рівноважних констант розрахований за формулою (5), для алюмінієвих солей і солей хрому дорівнює  $-4,31 \pm 0,08$  і  $-3,15 \pm 0,16 \text{ л}^2/\text{моль}^2$  і, відповідно до формули (6), для солі феруму дорівнює  $-2,39 \pm 0,19 \text{ л}^3/\text{моль}^3$ . Логарифм рівноважних констант гідролізу іону Феруму близький до відомого значення  $-2,91$  [16] реакції (6).

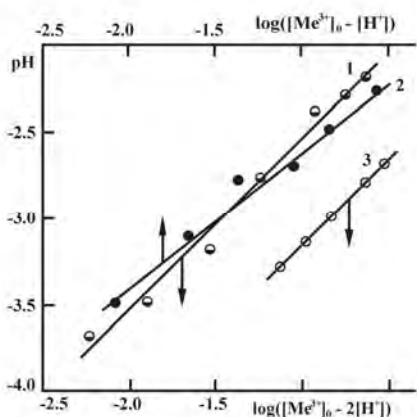


Рис. 4. Залежність рН розчину від концентрації хрому нітрату (1), феруму сульфату (2) та алюмінію сульфату (3)

У [17, 18] показана відмінність у механізмах гідролізу іонів Алюмінію, Хрому та Феруму, яка зумовлена реакцією цих іонів з іонами двовалентного металу.

Внаслідок взаємодії феруму сульфату з гідроксид калієм за співвідношення  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ :  $\text{KOH}$  як 7:3 утворюється сіль  $4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [15]. Ця сіль, очевидно, перебуває у рівновазі із розчинним іоном  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_7]^{4+}$  у розчині. Зниження співвідношення  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{OH}^- = 0.34-0.40$  призводить до осаду солі  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  [15], що може бути у рівновазі з іоном  $[\text{Fe}_5(\text{OH})_{13}(\text{H}_2\text{O})_{17}]^{2+}$  у розчині. Отже, полііони феруму з різною кількістю у них іонів металів розчиняються у воді і їх структури залежать від рН розчину.  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$  комплекс може бути розчинний у воді, коли є частина полііонів Феруму зі зміною заряду від 2+ до 5+. Співвідношення концентрацій різних іонів феруму у розчині може бути розраховане відповідно до рівнянь [16, 17]:

$$\log([\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/[\text{Fe}^{3+}]) = -3,05 + \text{pH}; \quad (7)$$

$$\log([\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/[\text{Fe}^{3+}]) = -7,17 + 2\text{pH}; \quad (8)$$

$$\log([\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/[\text{Fe}^{3+}]) = -11,95 + 3\text{pH}, \quad (9)$$

де  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – комплексні іони з різним числом молекул води у координаційній сфері.

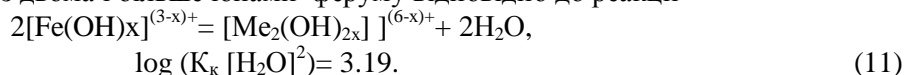
Константи у рівняннях (7) – (9) залежать від іонної сили розчину [17]. Константа рівняння (9) обчислена з лінійної залежності констант логарифму гідролізу за кількістю атомів водню у воді комплексу іонів Феруму.

Залежність концентрації іонів Феруму, зокрема, складних полііонів, у розчині від початкової концентрації іонів Феруму можна знайти з рівнянь (7) – (9) та

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_0 / (1 + ([\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}) + ([\text{Fe}(\text{OH})_2]^+) + [\text{Fe}(\text{OH})_3] / [\text{Fe}^{3+}]), \quad (10)$$

де  $[\text{Fe}^{3+}]$  – початкова концентрація іонів феруму.

Аквакомплекси іонів феруму, що містять гідроксильні групи, можуть у водному розчині формувати складні полііони з двома і більше іонами феруму відповідно до реакції



Логарифм константи рівноваги цієї реакції розрахований з використанням логарифму константи рівноваги двох реакцій [16]:

$$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} = [\text{Me}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}^+;$$

$$\log(K_1 [\text{H}_2\text{O}]^2) = -3,05; \quad (12)$$

$$2[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = [\text{Me}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O};$$

$$\log(K_K [\text{H}_2\text{O}]^2) = -2,91. \quad (13)$$

У першому наближенні константа рівноваги реакції конденсації ( $K_K$ ) не залежить від кількості іонів Феруму у комплексі полііону і заряду цього полііону, тому що вона обмежена реакцією утворення вільних координаційних центрів:

$$[\text{Me}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} = [\text{Me}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O}. \quad (14)$$

Концентрація гідролізованих іонів Феруму у суміші розрахована за формулами. (7)–(10) і не залежить від кількості іонів феруму у комплексному полііоні. Утворення складних полііонів з чотирма і більше іонами Феруму у них обмежена стеричним фактором. Відношення заряду цих полііонів до числа іонів Феруму у них дуже низька і, очевидно, вони будуть утворювати стабільні агрегати з нерозчинних частинок із зарядом на поверхні агрегатів.

Розрахунок концентрації цих складних полііонів здійснювали відповідно до формул (7)–(10). Як показують рис. 5 і 6, полііони з двома іонами феруму і зарядом 4 утворюються при рН між 3 і 4. При рН близько 5 концентрація комплексних полііонів з чотирма або п'ятьма іонами феруму у них більша, ніж інші. Заряд цих полііонів змінюється від 3+ до 5+. При цьому значенні рН, очевидно, утворюються первинні агрегати, проте їх розмір і концентрація низькі. Коли рН досягає 6, заряд комплексу полііону близький до нуля, а частинки, утворені з цих полііонів, стабілізуються за допомогою адсорбції катіонів натрію на їх поверхні. Отже, кількість іонів Феруму у комплексі полііонів, що взаємодіють з гуміною кислотою залежить, від рН розчину солі феруму. Гумінові кислоти фактично не дисоціюють при рН, близькому до 3. Реакція гумінових кислот та іонів тривалентного металу іонів перебігає, очевидно, з утворенням координаційних зв'язків при цьому значенні рН. Дані рис. 5 показують, що складні полііони з двома іонами Феруму у них переважно реагують з кислотними групами гумінових кислот при рН близько 3. Первинні

частинки, утворені у цій реакції, агрегуються дуже швидко при рН 3, коли ми змішували розчин гумінових кислот з рН 6,8 і розчин феруму сульфату. Стабільність частинок збільшується, коли рН суміші зростає. Це пов'язано із збільшенням ступеня дисоціації карбонових груп гумінових кислот і формуванням стабільніших колоїдів із зарядженими частинками. Розмір отриманих первинних частинок, що містять гумінові кислоти та іони Феруму, не залежить від рН в інтервалі рН 4–6 (рис. 7). Це говорить про те, що тільки частина кислотних груп утворює міцні зв'язки з іонами Феруму. Збільшення рН суміші, очевидно, призводить до збільшення кількості іонів Феруму у ланцюзі комплексних полііонів.

Зменшення розміру частинок, що містять гумінові кислоти та іони Хрому або Алюмінію (рис. 7), за підвищеного рН можуть бути зв'язані з утворенням нових міжмолекулярних зв'язків між іонами металів і кислотними групами гумінових кислот в одній частинці. У цьому випадку об'єм частинки зменшується.

Збільшення початкової концентрації іонів металів у суміші, що містить гумінові кислоти при рН 6,8, призводить до збільшення радіуса частинок, що містять іони Алюмінію, Хрому і Феруму за низьких початкових концентрацій іонів металів (рис. 8). Це може бути пов'язано з частковою нейтралізацією заряду частинок гумінових кислот і агрегатів макромолекул гумінових кислот. За високих початкових концентрацій іонів Алюмінію і Хрому діаметр частинок не залежить від вихідної концентрації іонів металів. Очевидно, складні полііони, що містять два або більше іонів металів, зв'язуються гідроксид іонами, що утворюються у цьому випадку. За початкової концентрації іонів Феруму, що є більшою, ніж 2,5 г/л, радіус частинок незначно зменшується через утворення міжмолекулярних зв'язків між кислотними групами та комплексом полііонів іонів Феруму.

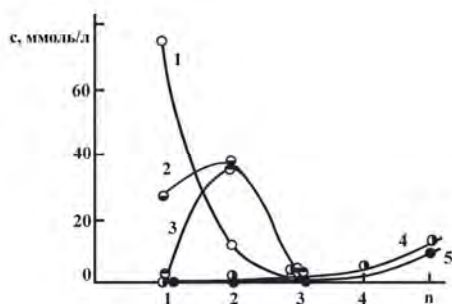


Рис. 5. Залежність концентрації полііону у розчині від числа іонів Феруму в полііоні при рН 2(1), 3(2), 4(3), 5(4), та 6(5), розрахованих за рівняннями (7)–(9)

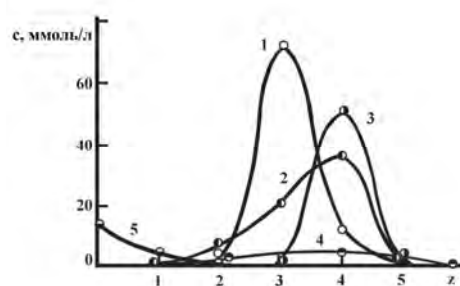


Рис. 6. Залежність концентрації комплексного полііону у воді від заряду полііону при рН 2(1), 3(2), 4(3), 5(4), та 6(5), розрахованих за рівняннями (7)–(9)

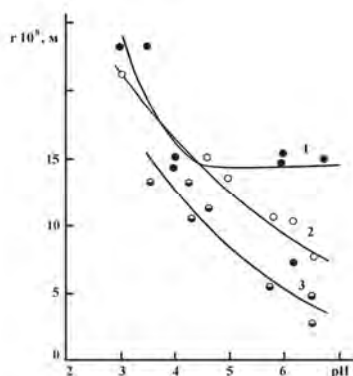


Рис. 7. Взаємозв'язок між радіусом частинок, одержаних реакцією гумінової кислоти з іонами Феруму (1), Хрому (2) та Алюмінію (3) від рН розчину, початкова концентрація гумінової кислоти 2.5 г/л з рН 6.8, ферум сульфат 4.4 ммоль/л, алюміній нітрат 6.0 ммоль/л, хром сульфат 3.6 ммоль/л

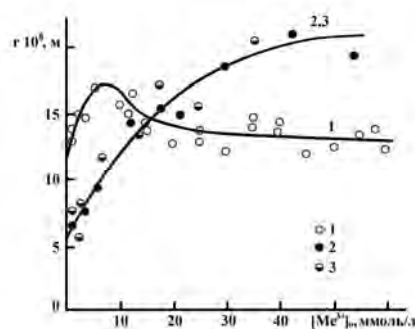


Рис. 8. Залежність радіуса частинок, одержаних реакцією гумінової кислоти з іонами Феруму (1), Алюмінію (2) та Хрому (3) від концентрації солі металу при рН 6.1, початкова концентрація гумінової кислоти 2.5 г/л – при рН 6.8

**Висновки.** Показано, що з додаванням до гумінових кислот при рН 6,8 солей алюмінію, хрому, феруму за концентрацій солей, нижчих від 1 ммоль/л, утворюється дисперсія. Збільшення концентрації солі призводить до збільшення концентрації дисперсії.

Збільшення концентрації іонів металу призводить до збільшення радіуса частинки за низької концентрації іонів металу, що досягає постійного значення за високих концентрацій іонів металів і рН 6,1.

Розчинність гумінових кислот залежить від рН розчину. З додаванням розчину гідроксиду натрію до дисперсії гумінових кислот розчинність їх збільшується і вони фактично розчиняються при рН, близькому до 8. Додавання розчину солі тривалентного металу до дисперсії гумінових кислот зменшує його розчинність. Гумінова кислота фактично розчинна при рН вище за 10, за присутності солі алюмінію. За присутності солі феруму розчинність гумінових кислот зростає при рН вище за 7, але частина розчинних гумінових кислот становить не більше 60 % при рН 11.

1. Kreij C, Basar H. *Effect of humic substances in nutrient film technique on nutrient uptake.* // *J. Plant Nat.* – 1995. – No. 18(4). – 793 p. 2. Nebbioso A., A. Piccolo. *Advances in Humeomic: enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid.* // *Analytica Chimica.* – 2012. – No. 720. – 77. – 90 p. 3. V. Miiki, K. Hannien, J. Knuutien, J. Hyotylainen, R. Alen. *Characterization of the humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes Part 1. HPLC of the cupric oxide oxidation products from humic acids.* // *Chemosphere.* – 1994. – Vol. 29, Issue 12. – 2609 p. 4. Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y. 1990b. *Humic substances formed during the composting of organic matter* // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1990. – Vol. 54. – 1316–1323 p. 5. Marin. *Accumulation of hydrophobic compounds in the soil lipidic and humic fractions as result of a long term land treatment with olive oil mill effluents (alpechin)* // *Chemosphere.* – 1995. – Vol. 31. – 3681 p. 7. A. Bibak. *Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid.* // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* – 1994. – Vol. 25. – 3229 p. 8. P. J. Sha. *The effect of pH, dissolved humic substances, and ionic composition on the transfer of iron and phosphate to particulate size fractions in epilimnetic lake water* // *Limnol. Oceanogr.* – 1994. – Vol. 39. – 1734 p. 9. A.H.M. Veeken, B.V. M. Hamelers, in: J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection.* // PTSH, Wroclaw (Poland), 1997. – p. 779. 10. A.H.M. Veeken, B.V.H. Hameles, in: J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection,* PTSH. – Wroclaw (Poland), 1997. – P. 817. 11. G. Szabo, J. Guzi, R. A. Bulman, in: J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection,* PTSH. – Wroclaw (Poland), 1997. – P. 671. 12. Ricca G., Pastorelli C., Severini F., in: J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection,* PTSH. – Wroclaw (Poland), 1997. – P. 175. 13. Нейман Р. Э. *Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ).* – М., Высш. шк., 1983. 14. Chatlas J., Jordan R. B. *Complexation of the Aqua-Iron(III) Dimer by Tiron: Kinetics of Complex Formation and Dissociation.* // *Inorg. Chem.* – 1994. – Vol. 33. – 3817 p. 15. Cotton F. A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry.* – Vol. 3, Interscience. – New York, 1969. 16. Чалий В. П. *Гідроксиди металів.* – К.: Наук. думка, 1972. – 154 с. 17. Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е., Порай-Кошиц Б. А., Рабинович В. А., Рачинский Ф. Ю., Романков П. Г., Фридрихсберг Д. А. *Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы: Справочник химика.* – М., 1965. – Т. 3.