

УДК 544.726:544.732.2

**РАЗМЕРНАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ НАДМОЛЕКУЛ  
ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ  
ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

*С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локишина,  
А.К. Джунушалиева, Д.А. Субанкулова*

Рассмотрены эффекты избирательной сольватации ионов тяжелых металлов на реакционных центрах структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты в водных растворах. Исследована изотермическая адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте в твердой фазе. При использовании поверхностных и сольватационных избытков дана размерная оценка структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты, стабилизированных ионами тяжелых металлов в слабокислых водных растворах.

*Ключевые слова:* адсорбция; растворимость; нулевые коэффициенты активности; сольватационные избытки; ионы тяжелых металлов; размерная оценка структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты.

---

**КЫЧКЫЛ СУУ ЭРИТИНДИЛЕРИНДЕГИ ООР МЕТАЛЛ ИОНДОРУ МЕНЕН  
ТУРУКТАШТЫРЫЛГАН ГУМИН КИСЛОТАСЫНЫН МОЛЕКУЛАЛАРЫНЫН  
ҮСТҮНДӨГҮ ТҮЗҮМДҮК БИРДИКТЕРДИН ӨЛЧӨМДҮҮ БААЛОО**

*С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локишина,  
А.К. Джунушалиева, Д.А. Субанкулова*

Суу эритиндилериндеги гумин кислотасынын молекулаларынын үстүндөгү түзүмдүк бирдиктердин реакциялык борборлорундагы оор металлдардын иондорун таңдап сольватациялоонун таасири каралган. Катуу фазадагы гумин кислотасына оор металл иондорунун суу эритиндилериндеги изотермикалык адсорбциясы изилдөөгө алынган. Сольватация чегинен ашыкча жана үстүртөн колдонулганда анча кычкыл эмес суу эритиндилериндеги оор металлдардын иондору менен турукташтырылган гумин кислотасынын молекула үстүндөгү түзүмдүк бирдиктерине өлчөмдүк баа берилет.

*Түйүндүү сөздөр:* адсорбция; эригичтик; активдүүлүктүн нөл коэффициенти; ашыкча сольватация; оор металлдардын иондору; гумин кислотасынын молекулаларынын түзүмдүк бирдиктеринин өлчөмүн баалоо.

---

**DIMENSIONAL ASSESSMENT OF STRUCTURAL UNITS  
OF HUMIC ACID SUPRAMOLECULES, STABILIZED BY HEAVY METAL IONS  
IN ACIDIC AQUEOUS SOLUTIONS**

*S.O. Karabaev, I.P. Gainullina, I.M. Lokshina,  
A.K. Dzhunushaliev, D.A. Subankulova*

The effects of selective solvation of heavy metal ions at the reaction centers of structural units of humic acid supramolecules in aqueous solutions are considered. Isothermal adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions on humic acid in the solid phase has been researched. With the use of surface and solvation excesses, a dimensional estimate of the structural units of humic acid supramolecules stabilized by heavy metal ions in weakly acidic aqueous solutions is given.

*Keywords:* adsorption; solubility; zero activity coefficients; solvation excesses; heavy metal ions; dimensional assessment of structural units of humic acid supramolecules.

**Введение.** Установление гетерогенного равновесия на границе гуминовая кислота – водный раствор несимметричного электролита сопровождается двумя сопряженными процессами. Адсорбцией ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте в твердой фазе и избирательной сольватацией заряженных частиц на структурных единицах надмолекул гуминовой кислоты в жидкой фазе. Количественными характеристиками этих процессов, в условиях равновесия, являются поверхностные и сольватационные избытки.

Теория и практика ионно-обменной адсорбции из растворов на твердых адсорбентах описана в [1]. Показано, что для расчета относительных поверхностных избытков (адсорбций) ионов может быть использовано соотношение (1):

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m} \times 1000, \quad (1)$$

где  $a$  – величина адсорбции (ммоль/г);  $c_0$  и  $c_p$  – начальные и конечные (равновесные) концентрации адсорбата (моль/л);  $V$  – объем раствора (л);  $m$  – масса адсорбента (г); 1000 – переходный множитель, применяемый для того чтобы полученные данные выражались в ммоль/г.

Для растворов неэлектролитов, в которых допускаемые химические реакции являются реакциями гомо- и гетероассоциации [2–4], величина сольватационного избытка определяется опорным соотношением:

$$\left( \frac{d \ln y_k}{d \ln a_i} \right)_{T, P, a_i} = -\Gamma_{ij}^k, \quad (2)$$

где  $\Gamma_{ij}^k$  – сольватационный избыток частицы вида  $i$  над частицей вида  $j$  в сольватном окружении частиц вида  $k$ ;  $y_k$  – рациональный коэффициент активности частицы сорта  $k$ ;  $a_i$  – активность частицы сорта  $i$ ;  $T$  – температура;  $P$  – давление;  $i \neq j, i \neq k$ .

Физический смысл сольватационного избытка  $i$ -частицы над  $j$  в окружении моля частиц сорта  $k$  [2], определен тождеством (3):

$$\Gamma_{ij}^k = \frac{N_i}{V} \cdot \int_0^{r_c} (\rho_{ki} - \rho_{kj}) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (3)$$

где  $r_c$  – радиус молекулярных корреляций;  $N_i$  – число частиц вида  $i$  в объеме  $V$ ;  $\rho_{ki}(\rho_{kj})$  – радиальная функция распределения.

Если центральная частица  $k$  представляет собой макромолекулу, то уравнение (2) также применимо в силу термодинамического определения понятий химического потенциала и коэффициента активности надмолекул [5]. Например, для водных растворов мочевины, насыщенных структурными единицами надмолекул гуминовой кислоты [6], опорное соотношение (2) записывалось в виде уравнения (4):

$$\left( \frac{d \ln y_{ГК}^0}{d \ln a_m} \right)_{T, P, a_{ГК}} = -\Gamma_{m(w)}^{ГК}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_{m(w)}^{ГК}$  – сольватационный избыток мочевины ( $m$ ) над водой ( $w$ ) на структурной единице надмолекул гуминовой кислоты (ГК) в растворе;  $y_{ГК}^0$  – нулевой коэффициент активности структурной единицы надмолекул гуминовой кислоты;  $a_m$  – активность мочевины в водном растворе.

Соотношение (2), с учетом тождества (3), устанавливает связь между термодинамическими величинами (левая часть) и радиальными функциями распределения (правая часть), используемыми

в статистической термодинамике. При этом с позиции статистической термодинамики, корректность задачи расчета величины  $\Gamma_{ij}^k$  не связывается с тем, имеют ли частицы  $i, j, k$  заряд или им не обладают [7]. В связи с этим, для водно-электролитных растворов заданного стехиометрического состава  $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ , насыщенных структурной единицей надмолекул гуминовой кислоты, согласно теории [7–11], нетрудно получить уравнение:

$$\frac{1}{\nu} \left( \frac{d \lg y_{iK}^0}{d \lg a_{\pm}} \right)_{T,P,a_{iK}} = -\frac{1}{\nu_{z^-}} \cdot \Gamma_{M^{2+}(w)}^{iK} = -\frac{1}{\nu_{z^+}} \cdot \Gamma_{A^{2-}(w)}^{iK}, \quad (5)$$

$\Gamma_{M^{2+}(w)}^{iK}$  – сольватационные избытки ионов  $M^{2+}(A^{2-})$  над водой на реакционных центрах структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты;  $y_{iK}^0$  – нулевой коэффициент активности структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты;  $a_{\pm}$  – средняя активность электролита  $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ ;  $\nu = (\nu_{z^+} + \nu_{z^-})$  – стехиометрические коэффициенты.

Для водных растворов ионов тяжелых металлов ( $M^{2+} = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$ ), насыщенных структурными единицами надмолекул гуминовой кислоты (ГК), уравнение (5) примет вид:

$$\Gamma_{M^{2+}}^{iK} = -\frac{1}{3} \left( \frac{d \lg y_{iK}^0}{d \lg a_{\pm}} \right)_{T,P,a_{iK}}. \quad (6)$$

Соотношение (6) лежит в основе экспериментального определения величин сольватационных избытков, как характеристик связывания ионов тяжелых металлов на реакционных центрах гуминовой кислоты в жидкой фазе. Решение данной задачи, наряду с оценкой размерного эффекта структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты, стабилизированных ионами тяжелых металлов в кислых водных растворах, является целью настоящего исследования.

**Эксперимент.** Для достижения поставленной цели в работе использовалась гуминовая кислота (ГК), выделенная из бурого угля месторождения Кара-Кече (Кыргызстан) по методике Орлова [12].

Многочратно перекристаллизованный исходный образец гуминовой кислоты представлял собой темный порошок, размеры частиц которого не превышали 60 меш (0,25 мм). Зольность препарата составляла 10,70 %, а влажность 3,63 % [13]. По данным элементного состава, атомных отношений, при использовании диаграмм Ван-Кревелена, был сделан вывод о том, что исходный образец ГК соответствует усредненному комплексу характерных признаков для гуминовых кислот, выделенных из бурых углей [14, 15]. Локальный макроэлементный состав (С, О, N) в различных точках поверхности исходного образца гуминовой кислоты довольно сильно меняется, что говорит о неоднородности исследуемого порошка сорбента [16].

Гетерогенное равновесие в системе водный раствор несимметричного электролита ( $CuCl_2, NiCl_2, CdCl_2$ ) – гуминовая кислота в твердой фазе устанавливалось в сухо-воздушном термостате при 298К в течение 24 часов. Масса адсорбента во всех случаях составляла 0,1 г, а объем раствора 50 мл. При этом первые два часа фазы перемешивали через каждые 10 минут. После установления гетерогенного равновесия, водно-электролитный раствор, насыщенный структурной единицей надмолекул гуминовой кислоты, отделяли от сорбента в твердой фазе при помощи шприцевого фильтра с размерами пор 1–5 мкм. Полученную жидкую фазу (фильтрат) анализировали на изменение концентраций ионов тяжелых металлов, pH – после адсорбции на твердом адсорбенте. Концентрацию ионов тяжелых металлов в растворах определяли трилометрическим титрованием. Кислотность водно-электролитных растворов, насыщенных структурной единицей надмолекул гуминовой кислоты, измеряли методом ЭДС при использовании гальванической пары стеклянный электрод с водородной функцией и насыщенный хлорсеребряный электрод. При этом pH-метрические электроды предварительно калибровались по стандартным буферным растворам [17]. Экспериментальные данные

по равновесным концентрациям ионов тяжелых металлов, рН водно-электролитных растворов до и после адсорбции на гуминовой кислоте в твердой фазе приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 можно видеть существенное понижение рН водно-электролитных растворов после адсорбции заряженных частиц на твердом адсорбенте. Полученный результат свидетельствует об ионно-обменной адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на кислородсодержащих функциональных группах гуминовой кислоты в твердой фазе. Очевидно, что это, прежде всего, карбоксильные группы полиэлектролита [18].

Растворимость структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты в водно-электролитном растворе заданного состава определялась спектрофотометрическим методом на длине волны 340 нм. Полученные данные использовались для расчета нулевых коэффициентов активности структурной единицы надмолекул гуминовой кислоты в исследуемых водно-электролитных растворах по уравнению [19]:

$$\lg y_{ГК}^0 = \lg \frac{C_{ГК}^{нэ}(w)}{C_{ГК}^{нэ}(w-эл)}, \quad (7)$$

где  $C_{ГК}^{нэ}(w)$  – растворимость структурной единицы надмолекул гуминовой кислоты в воде (г/л);

$C_{ГК}^{нэ}(w-эл)$  – растворимость структурной единицы надмолекул гуминовой кислоты в водно-электролитном растворе заданного состава (г/л); по условию нормировки  $y_{ГК}^0 = 1$  при  $a_w = 1$  (в чистой воде).

Результаты расчетов приведены в таблице 2. Там же представлены значения, как средних активностей, так и средних коэффициентов активности исследуемых несимметричных электролитов, полученные по второму приближению теории Дебая-Хюккеля в форме уравнения Гюнтельберга [20]. Из таблицы 2 видно, что с увеличением концентрации хлоридов тяжелых металлов в водных растворах усиливается стабилизация структурной единицы надмолекул гуминовой кислоты в жидкой фазе, так как логарифмы нулевых коэффициентов активности полиэлектролита уменьшаются. Вместе с тем, характер зависимости  $\lg y_{ГК}^0$  от состава водно-электролитного раствора свидетельствует о проявлении эффектов избирательной сольватации в исследуемых системах [19].

Данные таблиц 1 и 2 являлись основой дальнейших расчетов поверхностных и сольватационных избытков ионов тяжелых металлов как на реакционных центрах гуминовой кислоты в твердой фазе, так и на структурных единицах надмолекул полиэлектролита в растворе.

**Результаты и обсуждение.** При использовании данных таблицы 1 по уравнению (1), рассчитаны поверхностные избытки (адсорбции) ионов тяжелых металлов из водных растворов на диспергированной гуминовой кислоте в твердой фазе. Результаты расчетов приведены на рисунке 1.

Легко видеть, что наблюдаются изотермы адсорбции Ленгмюровского типа. При этом, величины адсорбций ионов тяжелых из водных растворов на гуминовой кислоте в твердой фазе во всех рассматриваемых случаях располагаются в ряд, однотипный ряду для констант устойчивости ацетатных комплексов ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) [21]. Таким образом, с учетом данных таблицы 1 можно считать, что адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте в твердой фазе, обеспечивается, в основном, поверхностными карбоксильными группами сорбента.

Для расчета сольватационных избытков логарифмы нулевых коэффициентов активности структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты (таблица 2) описывались методом нелинейной регрессии квадратичными функциями средней активности электролита в растворе. Аналитическим дифференцированием полученных полиномов, согласно уравнению (6), рассчитывались сольватационные избытки ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул гуминовой кислоты в растворе. Результаты расчетов сольватационных избытков приведены на рисунке 2 в зависимости от равновесных концентраций ионов тяжелых металлов в растворе.

Таблица 1 – Концентрации ионов тяжелых металлов, pH водно-электролитных растворов до и после адсорбции на гуминовой кислоте в твердой фазе при 298К

$C_0^{M^{2+}}$ (моль/л)	$H_2O - CuCl_2$			$H_2O - NiCl_2$			$H_2O - CdCl_2$		
	pH <sup>0</sup>	pH <sup>p</sup>	$C_p^{Cu^{2+}}$ (моль/л)	pH <sup>0</sup>	pH <sup>p</sup>	$C_p^{Ni^{2+}}$ (моль/л)	pH <sup>0</sup>	pH <sup>p</sup>	$C_p^{Cd^{2+}}$ (моль/л)
0,0010	5,5	3,2	0,0008	6,4	3,8	0,0008	6,4	3,8	0,0009
0,0050	5,0	3,0	0,0046	6,0	3,5	0,0046	6,4	3,5	0,0047
0,0100	4,8	3,0	0,0094	6,1	3,4	0,0095	6,4	3,4	0,0097
0,0200	4,6	2,9	0,0192	6,0	3,3	0,0195	6,3	3,3	0,0196
0,0300	4,4	2,9	0,0292	6,0	3,2	0,0295	6,1	3,2	0,0296
0,0400	4,3	2,8	0,0390	6,1	3,2	0,0395	6,2	3,3	0,0396

Таблица 2 – Нулевые коэффициенты активности структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты в водно-электролитных растворах при 298К

$C_{MCl_2}$ (моль/л)	$\lg y_{\pm}$	$\lg a_{\pm}$	$\lg y_{ГК}^0$ ( $CuCl_2$ )	$\lg y_{ГК}^0$ ( $NiCl_2$ )	$\lg y_{ГК}^0$ ( $CdCl_2$ )
0,0010	-0,053	-2,852	-0,051	0,301	0,426
0,0050	-0,132	-2,211	-0,211	0,204	0,398
0,0100	-0,177	-1,949	-0,138	0,301	0,301
0,0200	-0,199	-1,698	-0,273	-0,211	0,280
0,0300	-0,234	-1,556	-0,301	-0,138	0,204
0,0400	-0,261	-1,458	-0,398	-0,097	0,187

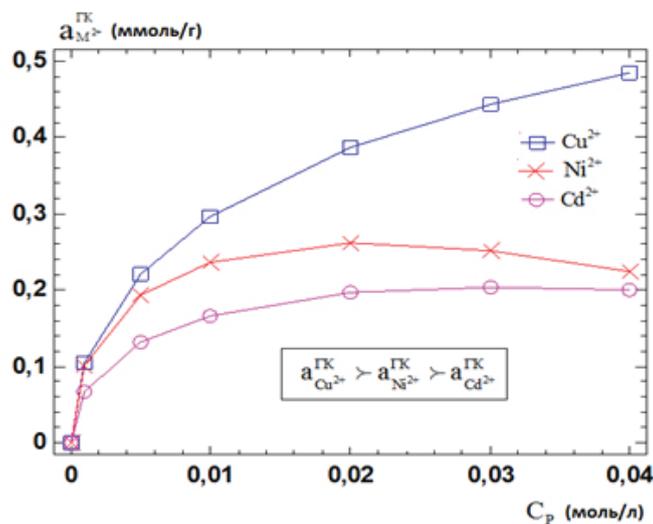


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте в твердой фазе при 298К

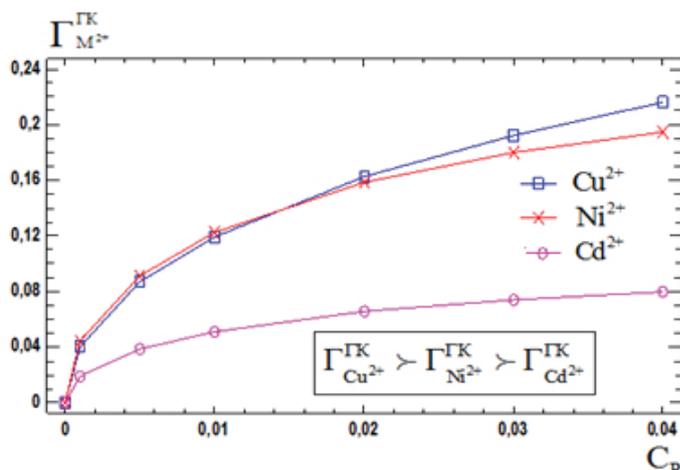


Рисунок 2 – Изотермы сольватационных избытков ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул гуминовой кислоты в растворе при 298К

На рисунке 2 видно, что изотермы сольватационных избытков ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул гуминовой кислоты положительные и возрастают при увеличении равновесных концентраций заряженных частиц в растворе. Полученный результат говорит о том, что формирование сольватационных избытков обеспечивается преимущественным заполнением реакционных центров структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты ионами тяжелых металлов по сравнению с молекулами воды в водно-электролитных растворах заданного состава. При этом значения сольватационных избытков также располагаются в ряд, аналогичный ряду для констант устойчивости ацетатных комплексов ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) [21].

Согласно теории [3, 4, 6–8], радиусы структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты ( $r_{M^{2+}}^{TK}$ ), стабилизированных ионами тяжелых металлов в кислых водных растворах), можно записать в виде уравнения:

$$r_{M^{2+}}^{TK} = \sqrt{\frac{S_{TK}^{\infty} \cdot \Gamma_{M^{2+}}^{TK}(\infty)}{4\pi N_A \cdot a_{M^{2+}}^{TK}(\infty)}}, \quad (8)$$

где  $\Gamma_{M^{2+}}^{TK}(\infty)$  – предельные сольватационные избытки ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул гуминовой кислоты в растворе;  $a_{M^{2+}}^{TK}(\infty)$  – предельные адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте в твердой фазе;  $S_{TK}^{\infty}$  – предельное значение удельной площади поверхности гуминовой кислоты в твердой фазе;  $N_A$  – число Авогадро.

В уравнении (8) предельные значения сольватационных избытков  $\Gamma_{M^{2+}}^{TK}(\infty)$  обеспечиваются максимальным насыщением реакционных центров структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты ионами тяжелых металлов в растворе. По аналогии с уравнением Скэтчарда [22], для  $\Gamma_{M^{2+}}^{TK}(\infty)$  можно записать уравнение:

$$\frac{\Gamma_{M^{2+}}^{TK}}{C_p^{M^{2+}}} = \Gamma_{M^{2+}}^{TK}(\infty) \cdot K - K \cdot \Gamma_{M^{2+}}^{TK}, \quad (9)$$

где  $K$  – константа связывания двухзарядных ионов тяжелых металлов на реакционных центрах структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты в растворе;  $C_p^{M^{2+}}$  – равновесные концентрации ионов

тяжелых металлов в растворе;  $\Gamma_{M^{2+}}^{ГК}$  – сольватационные избытки ионов тяжелых металлов на структурных единицах надмолекул гуминовой кислоты в водно-электролитных растворах заданного состава.

Предельные значения адсорбций  $a_{M^{2+}}^{ГК}(\infty)$ , очевидно, также обусловлены максимальным заполнением поверхности сорбента в твердой фазе ионами тяжелых металлов из водных растворов. Для расчета величин  $a_{M^{2+}}^{ГК}(\infty)$  использовалось уравнение Ленгмюра [23], записанное в виде уравнения:

$$\frac{a_{M^{2+}}^{ГК}}{C_p^{M^{2+}}} = a_{M^{2+}}^{ГК}(\infty) \cdot K' - K' \cdot a_{M^{2+}}^{ГК}, \quad (10)$$

где  $K'$  – константа адсорбционного равновесия;  $C_p^{M^{2+}}$  – равновесные концентрации ионов тяжелых металлов в растворе;  $a_{M^{2+}}^{ГК}$  – адсорбции ионов тяжелых металлов из водно-электролитных растворов заданного состава на гуминовой кислоте в твердой фазе.

Заметим, что поверхностные и сольватационные избытки по своей природе – это избыточные термодинамические величины [24], применение которых для описания равновесий в гомогенных и гетерогенных системах [7, 8, 22, 25, 26] связано с использованием закона действия масс. Этим и объясняется односторонность уравнений (9) и (10).

В таблице 4 приведены значения всех предельных величин, находящихся в правой части уравнения (8). Величина предельной площадки ( $S_{ГК}^{\infty}$ ), занимаемая надмолекулой гуминовой кислоты, была получена адсорбционным методом при использовании в качестве зондовой частицы феррициений катиона [27–29]. Для расчета предельных значений поверхностных и сольватационных избытков, экспериментальные данные на рисунках 1 и 2 были рассмотрены в координатах уравнений (9) и (10). Соответствующие уравнения линейной регрессии приведены в таблице 4. Там же приведены радиусы структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты ( $r_{M^{2+}}^{ГК}$ ), стабилизированных ионами меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно, в кислых водных растворах. Следует отметить, что в силу многоэтапности проведенных расчетов, точность определения величин  $r_{M^{2+}}^{ГК}$  является не высокой и составляет -15 % относительной погрешности.

Из данных таблицы 4 видно, что во всех рассматриваемых случаях размеры структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты, стабилизированных ионами тяжелых металлов в кислых водных растворах, меньше одного нанометра. Причем, полученные значения  $r_{M^{2+}}^{ГК}$ , в пределах погрешности их определения, для рассматриваемых ионов тяжелых металлов близки друг другу.

**Выводы.** При установлении гетерогенного равновесия между исследуемым образцом гуминовой кислоты в твердой фазе и жидким раствором несимметричного электролита, в результате эффектов избирательности сольватации, образуются истинные, слабокислые водные растворы малоразмерных металлоорганических комплексов полиэлектролита с ионами тяжелых металлов.

Полученный результат имеет большое практическое значение, поскольку позволяет обосновать один из механизмов миграции ионов тяжелых металлов, радионуклидов, например, в почвах с поверхностной влагой. Вместе с тем, возможность образования истинных растворов металлоорганических комплексов полиэлектролита с ионами металлов, не обладающих канцерогенными свойствами, очевидно, обеспечивает полезные биосферные регуляторные функции гуминовых кислот.

Таблица 4 – Радиусы структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты, стабилизированных ионами тяжелых металлов в кислых водных растворах при 298К

Ион (M <sup>2+</sup> )	Уравнения линейной регрессии (k <sub>сорт</sub> ≥ 0,98)	S <sub>ГК</sub> <sup>∞</sup> (мг/г)	a <sub>M<sup>2+</sup></sub> <sup>ГК</sup> (∞) (ммоль/г)	Г <sub>M<sup>2+</sup></sub> <sup>ГК</sup> (∞)	Г <sub>M<sup>2+</sup></sub> <sup>ГК</sup> (нм)
Cu <sup>2+</sup>	$\frac{\Gamma_{Cu^{2+}}^{ГК}}{C_{Cu^{2+}}^P} = 20,8 - 72,8 \cdot \Gamma_{Cu^{2+}}^{ГК}$	160,2	0,47	0,29	0,11
	$\frac{a_{Cu^{2+}}^{ГК}}{C_{Cu^{2+}}^P} = 101,1 - 215 \cdot a_{Cu^{2+}}^{ГК}$				
Ni <sup>2+</sup>	$\frac{\Gamma_{Ni^{2+}}^{ГК}}{C_{Ni^{2+}}^P} = 32,8 - 149,1 \cdot \Gamma_{Ni^{2+}}^{ГК}$	160,2	0,27	0,22	0,13
	$\frac{a_{Ni^{2+}}^{ГК}}{C_{Ni^{2+}}^P} = 101,3 - 375 \cdot a_{Ni^{2+}}^{ГК}$				
Cd <sup>2+</sup>	$\frac{\Gamma_{Cd^{2+}}^{ГК}}{C_{Cd^{2+}}^P} = 13,7 - 151,8 \cdot \Gamma_{Cd^{2+}}^{ГК}$	160,2	0,22	0,09	0,09
	$\frac{a_{Cd^{2+}}^{ГК}}{C_{Cd^{2+}}^P} = 98,1 - 446 \cdot a_{Cd^{2+}}^{ГК}$				

**Литература**

1. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. М.: Мир, 1986. 488 с.
2. Пендин А.А. Избирательная сольватация и термодинамические свойства растворов неэлектролитов / А.А. Пендин // Журнал физической химии. 1989. № 7. С. 1793–1798.
3. Пендин А.А. Избирательная сольватация ферроцена в двухкомпонентных полярных растворителях / А.А. Пендин, С.О. Карабаев, О.М. Сусарева // Журнал физической химии. 1987. Т. L. XI. № 4. С. 972–979.
4. Пендин А.А. Влияние межмолекулярных взаимодействий ферроцена в двухкомпонентных растворителях на характеристики избирательности его сольватации / А.А. Пендин, С.О. Карабаев, Л.Г. Васильева и др. // Журнал физической химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 935–940.
5. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхности: учебное пособие / А.И. Русанов. СПб.: Лань, 2013. 240 с.
6. Karabaev S. Solvation Excess of Urea over Water in Humic Acid in Three-Component Solutions Saturated with the Biopolymer / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Harchenko, M. Satarova, S. Lugovskoy, A. Pendin // Journal of Solution Chemistry. 2012. 41(6). С. 1013–1019.
7. Пендин А.А. Ионные составляющие термодинамических функций растворов / А.А. Пендин // Журнал физической химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2152–2157.
8. Пендин А.А. Поверхностные свойства водных растворов сильных электролитов и их высаливающее (всаливающее) действие / А.А. Пендин, П.К. Леонтьевская // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1792–1797.
9. Пендин А.А. Избирательная сольватация ионов щелочных металлов и галогенидов в водно-метанольных растворах / А.А. Пендин, С.О. Карабаев // Журнал физической химии. 1981. Т. LV. № 9. С. 2319–2325.
10. Пендин А.А. Избирательная сольватация ряда однозарядных катионов в водно-этанольных средах / А.А. Пендин, П.К. Леонтьевская, И.Н. Жукова, С.О. Карабаев // Журнал физической химии. 1983. Т. LVII. № 6. С. 1472–1477.

11. Пендин А.А. Избирательность сольватации электролитов и поляризация среды в бинарных растворителях / А.А. Пендин, С.О. Карабаев // Журнал физической химии. 1985. Т. LIX. № 3. С. 621–625.
12. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. М.: МГУ, 1992. 259 с.
13. Карабаев С.О. Техническая характеристика угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2010. Т. 10. № 10. С. 158–160.
14. Карабаев С.О. Выделение и анализ гуминовой кислоты из угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2010. Т. 10. № 10. С. 161–164.
15. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук / И.В. Перминова. М., 2000. 359 с.
16. Харченко А.В. Гуминовая кислота, гумин из угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика / А.В. Харченко, С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2012. Т. 12. № 5. С. 174–176.
17. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс. Л.: Химия, 1972. 400 с.
18. Karabaev S. Physical and chemical characterization of raw and mechanochemically treated Humine and Humic acid from brown coals / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, A. Dzhunushalieva, S. Lugovskoy, A. Pendin // Defect and Diffusion Forum. 2015. Vol. 364. P. 18–26.
19. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Гордон. М.: Мир, 1979. 712 с.
20. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. М.: ИЛ, 1952. 628 с.
21. Краткая химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1964. Т. 2. 1088 с.
22. Эдсолл Дж. Биотермодинамика / Дж. Эдсолл, Х. Гатфренд. М.: Мир, 1986. 296 с.
23. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. М.: Мир, 1979. 568 с.
24. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. Новосибирск: СО Наука, 1966. 512 с.
25. Evans D.F. Ion Binding and Dressed Micelles / D.F. Evans, D.J. Mitchell, B.W. Ninham // The Journal of Physical Chemistry. 1984. Vol. 88. № 25. Pp. 6344–6348.
26. Русанов А.И. Точечные избытки в теории обычных и мицеллярных растворов / А.И. Русанов, Ф.М. Куни, А.К. Щекин // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 290–298.
27. Карабаев С.О. Сопоставительная характеристика удельной площади поверхности гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локшина, А.К. Джунушалиева // Вестник КРСУ. 2017. Т. 17. № 8. С. 154–158.
28. Карабаев С.О. Новый способ приготовления электрода, обратимого к иону феррицена / С.О. Карабаев, А.А. Пендин, Б.П. Никольский // Вестник ЛГУ. 1980. № 22. С. 108–109.
29. Пендин А.А. Применение феррициевого электрода для оценки диффузионных потенциалов в неоднородных водно-солевых растворах / А.А. Пендин, Е.И. Андрейченко, С.О. Карабаев, Б.П. Никольский // Вестник ЛГУ. 1981. № 16. С. 104–109.