

საქართველოს ეკოლოგიური მემკვიდრეობათა
აკადემია

ბუნებრივი ჯგუფის ძიგის

მ. მახარაძე

ფულვოვიავები



თავი I. ფულვოშვავვი ბუნებრივ წყლებში და მათი ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება

ფულვოშვავები ბუნებრივ წყლებში აღმოჩენილი ერთ-ერთი პირველი ორგანული ნივთიერებია. ბერცელიუსმა [1] წყაროს წყლიდან და მისი დანალექიდან გამოყო მუქი ფერის მჟავური ბუნების ორგანული ნივთიერებები და მათ შესაბამისად კრენისა და აპოკრენის მჟავები უწოდა. მოგვიანებით ოდენმა [2] ეს ნაერთები, მათი ყვითელი ფერის გამო ფულვოშვავების სახელწოდების ქვეშ გააერთიანა.

გააჩნიათ რა ფუნქციური ჯგუფები, ისინი აქტიურ მონაწილეობას აღებულობენ ბუნებრივ წყლებში მიმდინარე კომპლექსაროქმის რეაქციებში. იძლევიან მდგრად ნაერთებს როგორც მიძე ლითონებთან, ასევე რადიოაქტიურ ელემენტებთან და პესტიციდებთან. ფულვოშვავები რთული, მრავალკომპონენტური სისტემებია, რომელთაც აგებულების ერთნაირი პრინციპი გააჩნიათ: არომატული ბირთვები და პერიფერიული სტრუქტურული ერთეულები.

მრავალრიცხოვანი გამოკვლევების მიუხედავად, მონაცემები ფულვოშვავების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების შესახებ არაერთგვაროვანია.

1.1 ფულვოშვავები ბუნებრივ წყლებში

ბუნებრივ წყლებში გახსნილი ორგანული ნივთიერებების ძირითად მასას ჰუმუსური (ფულვო და ჰუმინის) მჟავები წარმოადგენენ. ფულვოშვავების კონცენტრაცია ზედაპირულ წყლებში 0 მგ/ლ-დან 100 მგ/ლ-მდე იცვლება და როგორც წესი, ერთი რიგით აღემატება

ჰუმინის მჟავების შემცველობას [3-29]. ფართო ზღვრებში (0,003-დან 10,0%-მდე) იცვლება მათი შემცველობა ოკეანეების და ზღვების ფსკერულ ნალექებში [16, 18, 24,30-34].

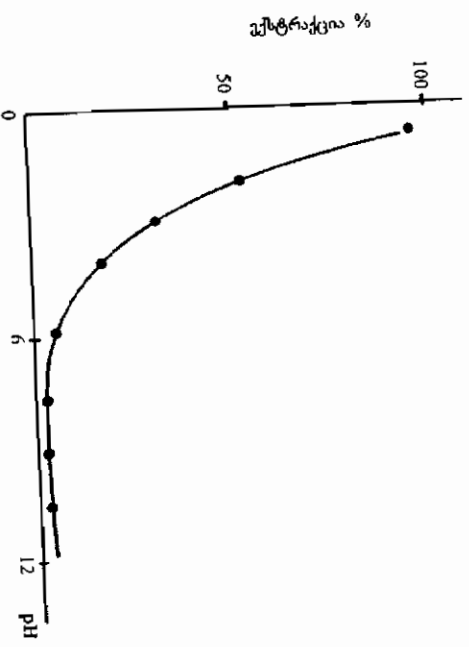
ფულვომჟავები აქტიურ მონაწილეობას ღებულობენ ბუნებრივ წყლებში მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნისა და ფოტოქიმიურ პროცესებში, განსაზღვრავენ ელემენტთა მერყევის ფორმებს და გავლენას ახდენენ მათ ფაზათა შორის გადანაწილებაზე [35-101].

ბუნებრივი წყლებიდან ფულვომჟავების გამოყოფა და კონცენტრირება თანამედროვე ჰიდროქიმიური ანალიზის ერთ-ერთ პრობლემურ საკითხს წარმოადგენს. ამ მიზნით გამოიყენება როგორც გამოყინვის, ასევე თანდალექვის და სორბციული მეთოდები [26,102-108].

წყალხსნარებიდან ორგანული ნივთიერებების, მათ შორის ფულვომჟავების, კონცენტრირებისთვის პერსპექტიულ მეთოდს წარმოადგენს ექსტრაქცია სიმღვრივის წერტილის მიხედვით. მეთოდი დაფუძნებულია არაიონოგენური ზედაირულად აქტიური ნივთიერების უნიკალურ თვისებებზე: ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების ცვლილებისას (ტემპ. წნევა, იონური ძალა და სხვა) დაიფონ ორი იზოტროპულ ფენად [109, 110]. იმ ტემპერატურას, რომელზეც ხდება ხსნარის შემღვრევა და ფაზების გამოყოფა, შემღვრევის ტემპერატურა ანუ სიმღვრივის წერტილი ეწოდება. ამ დროს ხსნარში არსებული ჰიდროფობური ნივთიერებები, რომელთაც ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მიცვლებაში სოლუბილიზაციის უნარი გააჩნიათ, ერთ (ქვედა) ფენაში კონცენტრირდებიან.

ფულვომჟავების კოლექტორად შერჩეული იყო Triton-100 (მიკელწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია 0,25 მილიმოლი). დადგენილია, რომ ხსნარის 70°C-დან 90°C-მდე გაცხელებისას

ფულვომჟავების კონცენტრირების ხარისხი 3-ჯერ იზრდება, რაც Triton-100 დეჰიდრატაციით უნდა იყოს გამოწვეული. pH-ის გაზრდით ფულვომჟავების რაოდენობა კონცენტრატში კლებულობს. ექსტრაქციის მაქსიმუმი (85-90%) მიიღწევა ფულვომჟავების მკვერი ჯგუფების სრული ბლოკირებისას - სუსტ მჟავა გარემოში (ნახ.11). ანუ სხეანაირად რომ ვთქვათ, არაიონოგენური ექსტრაქტი ვეგეტურია მხოლოდ მოლკეულური ფორმების კონცენტრირებისათვის [111].



ნახ. 11 Triton-100-ით ფულვომჟავების ექსტრაქციის დამოკიდებულება ხსნარის pH-გან

აღსანიშნავია, რომ ფულვომჟავების საექტროფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრისას, სიმღვრივის წერტილის მიხედვით

ექსტრაქციის მეთოდის გამოყენება არამიზანშეწონილია. რადგან შეფერილი ორგანული ნივთიერებების უმეტესობა (ჰუმინის მჟავები, პოლიფენოლები და სხვ.) მიცელარულ ფაზაში კონცენტრირდება. მაგრამ კონცენტრირების ეს მეთოდი ეფექტურია როგორც ჰუმინის, ასევე ფულვომჟავების თხევად-ფაზური ქრომატოგრაფიული მეთოდით განსაზღვრისათვის და კვლევისათვის. ასეთი დასკვნის უფლებას გვაძლევს ის ფაქტი, რომ Triton-100-ით დაკონცენტრირებული ნიმუშები შეთავსებადია თხევად ქრომატოგრაფიაში გამოყენებულ წყალ-ორგანულ ელუენტებთან.

ლიტერატურის მონაცემები ბუნებრივ წყლებში ფულვომჟავების შესახებ არასისტემურ ხასიათს ატარებს და ცალკეული განსაზღვრებით შემოიფარგლება. ჩვენს მიერ შესწავლილია ფულვომჟავების განაწილების კანონზომიერებანი ზედაბირული წყლების, როგორც ხსნად ასევე მყარ ფაზებში [10,11,15].

წყლებიდან ფულვომჟავების კონცენტრირებისათვის გამოყენებული იყო თანდალექვის მეთოდი (კოლექტორი CaCO₃) [102]. მყარი ფაზიდან ჰუმუსური მჟავების ექსტრაქციას ვახდენდით ნატრიუმის ბიოფოსფატისა და ნატრიუმის ტუტის ხსნარით, რომელიც თითოეული კომპონენტის მიმართ იყო 0,1 M.

ხსნარიდან ფულვომჟავების გამოყოფა ხდებოდა აღსორბციოულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით [26, 142].

ფულვომჟავებს ვსაზღვრავდით სპექტროფოტომეტრული მეთოდით ($\lambda=420$ ნმ; $I=1$ სმ, $pH \geq 10$). სტანდარტებად ვიყენებდით ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილ ფულვომჟავების სუფთა ნიმუშებს.

საქართველოს ზედაბირულ წყლებში ფულვომჟავების შემცველობა 0,08–4,23 მგ/ლ-ის ფარგლებში მერყეობს (ცხრ. 1.1)

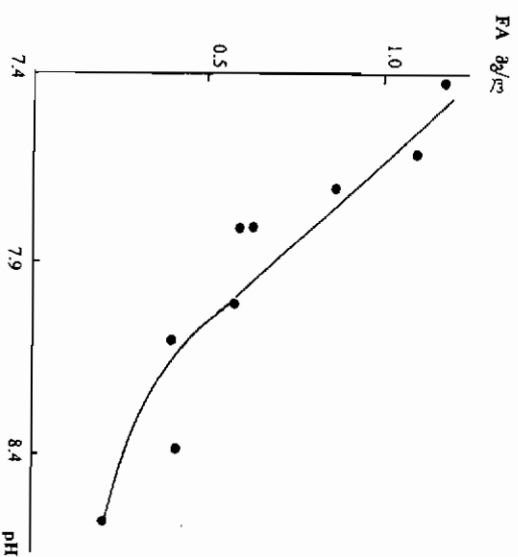
[10,11,15]. ფულვომჟავების მაღალი კონცენტრაციები შეიმჩნევა ვაზაფხულზე, როდესაც ხდება ნიადაგის ინტენსიური ეროზია და მიწმალურია ზამთარში, როცა მდინარეები ძირითადად გრუნტის წყლებით იკვებებიან.

ფულვომჟავების შემცველობა საქართველოს ზედაბირულ წყლებში (n=80) მინ-მაქს/საშ

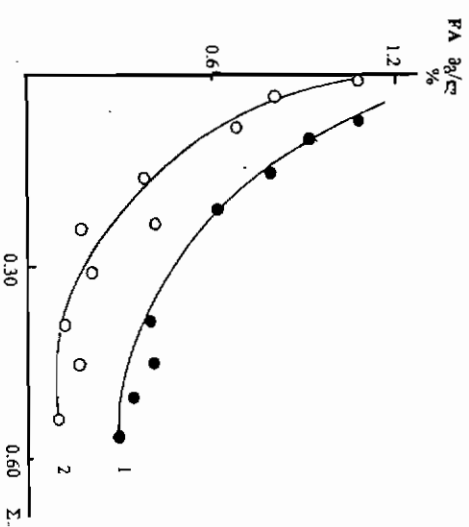
ცხრილი 1.1

საკვლევი ობიექტი	pH	Σ მგ/ლ	ფულვომჟავები მგ/ლ
მტკვარი-უარძია	7,25-8,20/7,74	178-230 /197	0,58-3,38/1,78
მტკვარი-მინაბე	7,30-8,20/7,78	186-205 /196	0,54-4,23/1,99
მტკვარი-ძგვი	8,00-8,45/8,17	200-391 /281	0,54-1,64/0,78
მტკვარი-თბილისი	7,80-8,25/8,06	240-337 /291	0,27-1,33/0,69
მტკვარი-შისალი	7,95-8,20/8,02	355-532 /431	0,31-0,80/0,48
ფარავანი-შესართ.	7,25-8,16 /7,67	140-200 /160	0,60-2,58/1,50
არაგვი-წინვადლი	8,15-8,45 /8,25	218-350 /270	0,08-0,40/0,23
ხრამი-შესართავი	7,40-8,25 /7,74	365-561 /453	0,18-0,67/0,47
როინო-ღები	7,40-7,80/7,60	125-140 /132	0,18-0,58/0,33
როინო-წონეთი	7,80-8,10 /7,95	180-190 /185	0,28-0,78/0,53
ცხენისწყალი-შესართავი	8,00-8,18 /8,08	210-225 /218	0,20-0,58/0,35
ლისის ტბა	7,50-8,30/7,93	1979-2758/2275	0,56-0,61/0,58
ბაზალიის ტბა	8,00-8,30 /8,19	396-507 /458	0,19-0,48/0,34
თბილისის ტბა	8,00-8,60 /8,38	459-497 /468	0,12-0,33/0,25
ფარავნის ტბა	7,38-7,70/7,60	58-116 /85	0,65-1,90/1,28
საღამის ტბა	7,44-7,85 /7,58	75-116 /85	0,66-1,98/1,39

საქართველოს ატმოსფერულ ნალექებში ფულვომჟავების შემცველობა იცვლება 0,08 მგ/ლ-დან 0,51 მგ/ლ-მდე და საშუალოდ 0,28 მგ/ლ შეადგენს. პუნებრივ წყლებში როგორც pH-ის, ასევე მინერალიზაციის გაზრდით ფულვომჟავების კონცენტრაცია კლებულობს (ნახ. 1.2, 1.3), ეს კი როგორც მოგვიანებით ვნახავთ, გავლენას ახდენს ელემენტთა მიგრაციის ფორმების გადაანაწილებაზე.



ნახ. 1.2 ფულვომჟავების შემცველობის დამოკიდებულება ზედაირული წყლების pH-გან.



ნახ. 1.3 ფულვომჟავების აბსოლიტური (1) და ფარდობითი (2) შემცველობის დამოკიდებულება წყლის მინერალიზაციისგან

შეტიენარებულ ნივთიერებებში ფულვომჟავების კონცენტრაცია 0,12–4,54 %-ის ფარგლებში იცვლება (ცხრ. 1.2). სიმღვრივის მატებასთან ერთად მყარ ფაზაში ფულვომჟავების აბსოლიტური რაოდენობა მატულობს, ხოლო ფარდობითი კლებულობს. ამის მიზეზი სიმღვრივის მატებისას უხეში ფრაქციების (კვარცი და სხვ.) წილის გაზრდა უნდა იყოს.

მყარი ფაზის დისპერსულობის ხარისხსა და მასში ფულვომჟავების რაოდენობას შორის არსებულ კავშირზე მთუთიოტებს ფრაქციონირებულ ნიმუშებში ფულვომჟავების განსაზღვრის შედეგები. ფრაქცია ნაწილაკების ზომით $<0,004$ მმ, ორჯერ უფრო მდიდარ-

ია ფულვომფავებით (43–59 %), ვიდრე ფრაქციები ნაწილაკების ზომით 0,03–0,015 მმ (16–34 %) და 0,015–0,004 მმ (18–30 %).

ფულვომფავების შემცველობის მიხედვით მტკნარი წყლების ფსკერული ნალექები ჩამორჩებიან შეტივენარულ ნივთიერებებს. ეს ლოვიკურია, რადგან ფსკერული ნალექები შეტივენარულ ნივთიერებებთან შედარებით უხემ დისპერსული სისტემებია. მათში ფულვომფავების შემცველობა 0,18–1,00 %-ის ფარგლებში მერყეობს (ცხრ. 1.3).

ინდოეთის ოკეანის ფსკერულ ნალექებში (ცხრ. 1.3), ფულვომფავების რაოდენობა ვიწრო ზღვრებში იცვლება 0,19–0,80 %. არ ჩანს რაიმე კავშირი სიღრმესა და ჰუმინიფიკაციის ხარისხს შორის. ასევე არ შეიმჩნევა მკვეთრი სხვაობა მტკნარი ზედაპირული წყლების და ოკეანის მგარი ფაზის ორგანული ნივთიერების ჰუმინიფიკაციას შორის. ნათქვამი სამართლიანია ოკეანის კარბონატული ნალექებისათვის. რაც შეეხება ისეთ ფსკერულ ნალექებს, რომლებიც ძირითადად რკინის ოქსიდებით და ჰიდროქსიდებით არიან წარმოდგენილი, მათში ფულვომფავები არ აღმოჩნდა, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ რკინის ჰიდროქსიდების ნალექწარმოების პროცესში კარბონატებისაგან გასწავებით, ფულვომფავების თანდალაქვა არ ხდება.

ცხრილი 1.2

ფულვომფავები ზედაპირული წყლების შეტივენარულ ნივთიერებებში მინ-მაქს/საშ.

საკვლევი ობიექტი	n	მყარი ნა- ტანი მგ/ლ	ფულვომფავები	
			მგ/ლ	%
მტკნარი-ვარძია	5	11-50 28	0.29-2.00 0.84	2.04-4.00 2.88
მტკნარი-მინაბე	4	32-840 261	0.75-11.34 4.01	1.00-3.10 2.06
მტკნარი-ბეგვი	6	20-1150 469	0.10-5.18 2.26	0.38-0.86 0.59
მტკნარი-მიხალი	4	20-1076 271	0.38-4.08 1.38	0.38-2.25 1.32
ფარავანი-შესართავი	5	18-140 68	0.32-4.00 1.35	0.62-4.54 1.98
ხრამი-შესართავი	5	21-460 135	0.22-9.57 0.83	0.56-1.76 1.05
არაგვი-ფინჯალი	1	12	0.03	0.25
ცხენისწყალი- შესართავი	1	600	0.72	0.12
რიონი-ფონეთი	1	200	0.80	0.40
საღამოს ტბა	3	0.60-1.82 1.35	0.90-2.10 1.66	3.0-18.0 9.9
ფარავნის ტბა	3	2.0-5.4 1.41	0.40-0.78 0.56	1.04-2.00 1.50

ცხრილი 1.3

ფულვომეგები მტკარი წყლებისა და ინდოეთის ოკეანის ფსკერულ ნალექებში

საკვლეო ობიექტი	ჰირი-ზონტი, სმ	ფულ-ვო-მეგები %	სინჯის აღების ადგილი	ჰირი-ზონტი, სმ	ფულ-ვომეგები, %
მტკარი-ბეგვი	0-30	0,49	ინდოეთის ოკეანე, სადგური 1911	295-305	0,55
მტკარი-შაქვი	0-10	0,15	“	378-382	0,40
არაგვი-ვინ-ვალი	10-20	0,25	“	20-30	0,41
ცხენსწყალ-შესართავი	0-10	0,18	ინდოეთის ოკეანე, სადგური 1913	150-160	0,57
რიონი-ფონეთი	20-30	0,31	“	360-370	0,45
მკერულას ჭბა	0-10	1,00	“	450-460	0,38
გორიხი-ერგე	0-10	0,45	“	0-15	0,00
სიონის წყალსაცავი	0-10	1,0	ინდოეთის ოკეანე, სადგური 1935	20-30	0,24
სიონის წყალსაცავი	10-30	0,60	ინდოეთის ოკეანე, სადგური 1964	60-70	0,80
ინდოეთის ოკეანე, სადგური 1911	5-10	0,27	ინდოეთის ოკეანე, სადგური 1966	130-140	0,52

“	10-20	0,32		
“	35-40	0,19	“	115-135
“	60-70	0,37	“	295-305
				0,55

1.2. ფულვომეგების ელემენტური შედგენილობა და მათეურ-ფურთხი თვისებები

ლიტერატურის მონაცემები ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომეგების ელემენტური შედგენილობის შესახებ არაერთგვაროვანია.

ნახშირბადის შემცველობა იცვლება 28,1-59,7 %-ის ფარგლებში, წყალბადის – 2,7-დან 8,9 %-მდე, აზოტის 0,3-დან 7,1 %-მდე, გოგირდის 0,2-დან 4,38 %-მდე და ფანგბადის 36,3-დან 58,1 %-მდე (ცხრ. 1.4). ასეთი გაფანტული შედეგების მიზეზი ფულვომეგების ჰიეროსკოპულობა, საკვლევი ნიმუშების მაღალი ნაცირანობა და რაც მთავარია, ფულვომეგების გამოსაყოფად განსხვავებული მეთოდების გამოყენებაა.

ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომეცვების ელემენტური შედგენილობა (%)

C	H	O	N	S	ნაკრო- ანობა	ლიბე- რაბურა
46,0-47,2	4,0-4,1	47,7-49,4	0,6-0,7	0,22-0,37	0,6-1,3	[12]
38,6	4,1	57,0	0,3	-	0,3	[112]
30-52	4-5	40-50	-	-	-	[102]
45,8-50,1	4,6-5,3	43,6-48,8	0,7-7,1	-	0,3-13,8	[113]
55,9	5,7	36,3	1,6	0,5	-	[114]
48,7	3,4	45,9	0,9	1,1	0,39	[115]
41,6-59,7	2,7-5,9	31,6-51,6	0,5-2,2	0,4-4,3	-	[116]
53,7	4,3	40,5	0,7	0,8	0,82	[117]
59,7	5,9	32,6	0,9	0,9	1,2	[118]
52,8-55,5	3,9-5,4	35,0-38,5	0,7-1,5	0,3-1,3	0,1-1,2	[119]
53,5	4,3	41,0	0,7	0,5	0,85	[120]
38,0	4,2	57,0	0,8	-	0,3	[121]
39,4-45,5	6,6-8,0	45,8-50,6	-	-	2,9-17,5	[122]
54,9	4,3	39,5	0,6	0,7	2,4	[123]
53,1	4,4	40,6	0,5	1,4	1,3	[124]
54,9	4,3	39,5	0,6	0,7	-	[125]
54,9	4,4	39,5	0,7	0,5	-	[126]
53,1	4,0	40,7	0,8	1,4	1,3	[127]
50,0	6,8	36,3	6,4	0,5	-	[128]
55,0	5,2	36,4	1,4	2,0	-	[103]
53,8	4,2	40,8	0,6	0,6	0,4	[104]
53,8	4,3	40,6	0,7	0,6	-	[105]
51,3	4,3	43,6	0,6	0,2	-	[106]
50,9	3,4	44,7	0,7	0,3	-	[107]
28,1-46,5	3,6-8,9	-	1,6-4,8	-	-	[108]
37,3	3,6	58,1	1,0	-	-	[129]

ფულვომეცვების კვლევისას (ელემენტური შედგენილობა, მუ-
ვრ-ფუვბური თვისებები, მოლეკულური სპექტრები და სხვ.), უმ-
რავლეს შემთხვევაში [103-108,113,123-127,129,131,144,148-152,
181,186,212] ფულვომეცვების გამოსაყოფად გამოყენებულია XAD-
ის ტიპის არაიონური პოლიმერული ფისები. ამ აღსორბენტების
ძირითადი ნაკლი ტუტით დაბუმავებისას პოლიმერული მატრიცის
კომპონენტების გამოირეცხვა. გარდა ამისა, ფისიდან ფულვომეცვების
ტუტით დესორბაციისას ხდება XAD-ზე აღსორბირებული პოლიფ-
ენოლების, ცხიმოვანი მუცვების, ცილოვანი ნაერთების და ზედაპირ-
ულად აქტიური ნივთიერებების გამოყოფა [223]. ანუ სხვაანარად
რომ ვთქვათ, მათი საშუალებით შეუძლებელია ფულვომეცვების
სუფთა პრეპარატის მიღება. ამ თვალსაზრისით ერთ-ერთი სრულყო-
ფილ, თუმცა შრომატევად მთოდს წარმოადგენს ფულვომეცვების
გამოყოფის და ფრაქციონირების, აღსორბციულ-ქრომატოგრაფიული
მეთოდი [26,112,142,143]. ეს მეთოდი ჩვენს მიერ გამოყენებული
იყო ფულვომეცვების საკვლევი, სუფთა ნიმუშების მისაღებად.

როგორც ცხრ.15-დან ჩანს ბუნებრივი წყლების მყარი და
თხევადი ფაზებიდან ერთი და იგივე მეთოდით გამოყოფილი ფულ-
ვომეცვები ელემენტური შედგენილობით მცირედ განსხვავდებიან
ერთმანეთისაგან: C 48,7 ÷ 54,2%; H 3,8 ÷ 5,2 %; N 1,5 ÷
2,4 %; O 38,8 ÷ 45,1 % [130].

ფულვომეცვების კომპლექსწარმოქმნის უნარი, სხვადასხვა
მდგომარეობაში მყოფი კარბოქსილისა და ფენოლის ჰიდროქსილის
ჯგუფების არსებობით და მათი იონიზაციის ხარისხითა განპირობე-
ბული [11, 102, 103, 106-108, 112, 113, 131-140]. კარბოქსილური
ჯგუფების შემცველობა ფულვომეცვებში 1,0-დან 7,5 მგ.მმ³/მ-მდე,
ხოლო ფენოლური ჰიდროქსილის - 0,2-დან 9,5 მგ.მმ³/მ-მდე იცვ-

ლება [12, 103, 106–108, 113, 131, 132].

ცხრილი 1.5

ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვონომაკვების ელემენტური შედგენილობა და მჟავური ჯგუფების შემცველობა

საკლავო ობიექტი	% აკტივობა	%				მგ-ქმ/მ.		დისოციაციის მუდმივა	
		C	H	N	O	COOH	ფუნ- OH	$pK_{(COOH)}$	$pK_{(ფუნ-OH)}$
მდინარე მტკვარი	0,39	51,5	3,8	1,5	43,2	3,8	1,8	4,2	10,5
ფარავნის ტბა	0,30	52,9	4,2	2,1	40,1	3,5	1,6	4,4	10,2
ფარავნის ტბის ფსკ. ნალექი	0,70	54,2	5,2	1,8	38,8	3,6	1,8	4,5	10,1
სიონის წყალსაცავის ფსკ. ნალექი	0,65	48,7	4,5	1,7	45,1	3,2	1,9	4,1	10,5
წვ. ოქეანის ფსკ. ნალექი	0,58	52,0	4,3	2,4	41,3	3,6	1,5	4,4	10,0

განსხვავებული მონაცემებია ფულვონომაკვების ერთ-ერთი ფუნ-
დამენტური მახასიათებლის, დისოციაციის მუდმივას შესახებაც [11,
102, 112, 131, 133–140].

ზოგიერთი ავტორის [133,134] მიხედვით ფულვონომაკვების
ცალკეული ჯგუფების მჟავური დისოციაციის მაჩვენებელი არ
20

შეიძლება 1,6-ზე ნაკლები და 7,0-ზე მეტი იყოს. სხვა მონაცემე-
ბით [136], ფულვონომაკვების დისოციაციის მუდმივა სტაბილურია
($pK_a=2,0\pm 0,3$) და მხოლოდ კარბოქსილის ჯგუფის არსებობითაა
განპირობებული. აღნიშნულს ეწინააღმდეგება [134,135]-ის შედე-
გები, რომელთა მიხედვით $pK_a=2,0$ -ის მქონე ფუნქციური ჯგუფე-
ბის წილი არ აღემატება 20 %-ს, $pK_a=3,0$ -ის მქონე ფუნქციურ
ჯგუფებზე მოდის 30–50 %, $pK_a=5,0$ – 10–30 %, $pK_a=7,0$
მქონე ფუნქციური ჯგუფის წილი კი 0–5 %-ია.

როგორც მოტანილი შედეგებიდან ჩანს, ავტორთა მიერ ძირითა-
დად სხვადასხვა მდგომარეობაში მყოფი კარბოქსილური ჯგუფების
შესაბამისი pK_a -ს მნიშვნელობებია დაფიქსირებული. გამოხატვის
წარმოადგენს [137] ($pK_{COOH}=5,0$; $pK_{ფუნ-OH}=10,0$). ეს გამოწვეუ-
ლია იმით, რომ დისოციაციის მუდმივების განსაზღვრისას გამოყე-
ნებულია პირდაპირი პოტენციომეტრული გაზომვების მეთოდი,
რომლის დროსაც დიფერენციალური გაზომვების მრუდზე მხოლოდ
კარბოქსილური ჯგუფის შესაბამისი პიკი ფიქსირდება.

ჩვენს მიერ ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვონომაკვე-
ბის მჟავურ-ფუნქციური თვისებები შესწავლილი იყო პოტენციომეტრუ-
ლი გაზომვების მეთოდით. იმის გამო, რომ სხვადასხვა ობიექტები-
დან გამოყოფილი ფულვონომაკვების პოტენციომეტრული გაზომვების
მრუდები მკვეთრად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, საილუს-
ტრაციოდ განვიხილოთ მდ. მტკვრის სინჯიდან გამოყოფილი ფულ-
ვონომაკვების პოტენციომეტრული გაზომვების შედეგები [130].

პირდაპირი პოტენციომეტრული გაზომვების დიფერენციალურ
მრუდზე მკაფიოდ ჩანს ერთი პიკი (ნახ.1.4). ლიტერატურის თა-
ნახზად [112] იგი განპირობებული უნდა იყოს კარბოქსილისა და
ნაწილობრივ ფუნქციური პირდაპირი ჯგუფების გაზომვებით,

რადგან არ ხერხდება ამ უკანასკნელის ცალკე ჰიკად დაფიქსირება. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ საკმაოდ მაღალი მჟავიანობა აქვთ მხოლოდ ქლექტრონ-აქცეპტორულ ჯგუფებთან (მაგ: ნიტრო-ჯგუფებთან) ახლოს განლაგებულ ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფებს: $pKa(\text{ფენ})=10,0$, $pKa(2,4\text{-დინიტროფენოლი})=4,08$ [141], მაშინ შეიძლება დავასკვნათ, რომ მოცემული ჰიკი მხოლოდ კარბოქსილის ჯგუფების გატიტრებით შეიძლება იყოს განპირობებული. ამ მოსაზრების სისწორე დასტურდება უკუგატიტრებით მიღებული მონაცემებით. ამ შემთხვევაში დიფერენციალურ მრუდზე გამოკვეთილად ჩანს ორი ჰიკი (ნახ. 1.4)

ჰიკების ასეთი ხასიათი საშუალებას იძლევა ფულვომჟავები pH-ის მოცემულ უბანში განვიხილოთ როგორც მინოფუქციური ნივთიერებები და დისოციაციის მუდმივას გასათვლელად გამოვიყენოთ ჰენდერსონ-ჰასელბახის მეთოდის გრაფიკული ვარიანტი. კავშირი H^+ იონთა კონცენტრაციას, დისოციაციის ხარისხსა და მჟავური დისოციაციის მუდმივას მაჩვენებელს შორის გამოისახება განტოლებით:

$$pH = pKa - \lg \left[\frac{[1-\alpha]}{\alpha} \right]$$

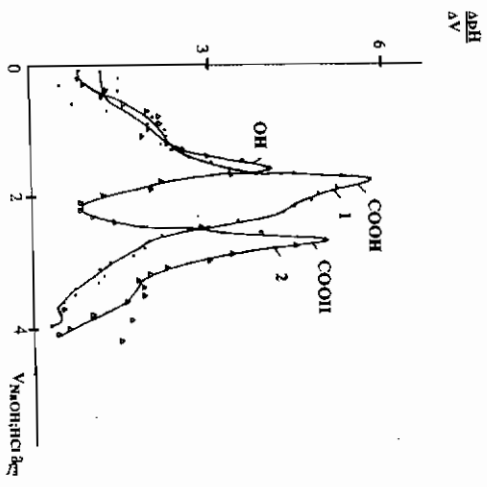
pH-ის ყოველ კონკრეტულ მნიშვნელობას შეესაბამება მოცემული ფუნქციური ჯგუფების განსაზღვრული დისოციაციის ხარისხი. გრაფიკულად ჰენდერსონ-ჰასელბახის განტოლება შეიძლება გამოისახოს კოორდინატებში:

$$pH - \lg \left[\frac{[1-\alpha]}{\alpha} \right] . \text{როდესაც } \lg \left[\frac{[1-\alpha]}{\alpha} \right] = 0, \text{ } pH = pKa$$

იმის გამო, რომ pKa -ს გრაფიკული მეთოდით დადგენილას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება სწორი ხაზის დახრის კუთხეს, გრაფიკის ასაგებად გამოვიყენეთ უმცირეს კვადრატთა მეთოდი და გავითვალეთ ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟ-

ჟავების მჟავური დისოციაციის მუდმივები $pKa(\text{COOH})=4,1 + 4,5$ და $pKa(\text{ფენOH})=10,0 + 10,5$ [130].

ჰოტენციომეტრული გატიტრების მონაცემების და დიფერენციალური მრუდის მიხედვით გათვლილი იქნა ფულვომჟავებში კარბოქსილური და ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების კონცენტრაციები (ცხრ. 1.5). კარბოქსილური ჯგუფების შემცველობა იცვლება 3,2-დან 3,8 მგ.მმც/გ-მდე, ხოლო ფენოლური ჯგუფების 1,5-დან 1,9 მგ.მმც/გ-მდე (ცხრ. 1.5) [130].



ნახ.1.4 ფულვომჟავების პოტენციომეტრული გატიტრების დიფერენციალური მრუდი

1.კარბოქსილი გატიტრება 2.უკუგატიტრება
მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ლიტერატურაში გავრცელებული მოსაზრების საწინააღმდეგოდ, ბუნებრივი წყლების სხვადასხვა ნიმუშიდან გამოყოფილი ფულვომჟ-

ვეტი არც ელემენტური შემდგენილობით და არც მჟავურ-ფუძურით თვისებებით დიდად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. აღსანიშნავია, რომ სპექტროფოტომეტრული გატიტრებისას ΔA პრაქტიკულად ნული ტოლია, როდესაც $\text{pH} \geq 10$. აქედან გამოდინარე ნათელია, რომ ფულვონიფერების სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრა აუცილებლად უნდა ჩატარდეს pH -ის ამ უბანში და არა pH 7-ზე. როგორც ეს ჰიდროქსიდურ პრაქტიკაშია დანერვილი. გარდა ამისა, ΔA -ს ასეთი ცვლილება ჩვენი აზრით, იმაზეც მიუთითებს, რომ $\text{pH} \geq 10$ უბანში ფულვონიფერების ასოციატების წარმოქმნა პრაქტიკულად დამთავრებულია.

1.3 ფულვონიფერების მოლკველურ-მასური განაწილება

ფულვონიფერების საშუალო მოლკველური მასა, დისოციაციის მუდმივასთან ერთად, წარმოადგენს იმ ფუნდამენტურ მახასიათებელს, რომლის გარეშეც შეუძლებელია, როგორც ფულვონიფერების კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების განვარაღება, ასევე შედარება.

ფულვონიფერების მოლკველური მასის შესწავლას მრავალი ავტორის შრომა მიეძღვნა. ამ მიზნით გამოყენებული იყო ანალიზის ფიზიკური მეთოდების საკმაოდ ფართო სპექტრი: ულტრაყვანური-ფუვირება, ოსმომეტრია, გელქრომატოგრაფია და სხვ [26, 107, 108, 114, 119, 121, 125-127, 135, 142-174]. ანალიზის სისწორეზე, გამოყენებული მეთოდების მიხედვით, სხვადასხვა ფაქტორი ახდენს გავლენას, რაც თავის მხრივ არაერთგვაროვანი შედეგების მიღების მიზეზი ხდება (ცხრ. 1.6).

არანაკლებ მნიშვნელოვანია ის ფაქტიც, რომ ფულვონიფერების მოლკველურ მასებზე მსჯელობისას ავტორები ხშირად სხ-

ვადასხვა ცნებებით აპელირებენ:

ცხრილი 1.6

ფულვონიფერების საშუალო რიცხვითი (M_n) და საშუალო მასური (M_w) მოლკველური მასები

M_n	M_w	კვლევის მეთოდი	ლიტ.
-	626	-	[175]
560-550	-	ულტრაცენტრიფუგირება	[114]
540-840	-	ოსმომეტრია	[119]
640-959	-	ოსმომეტრია	[119]
820	-	ოსმომეტრია	[125]
1980	5510	გელქრომატოგრაფია	[126]
900	-	ოსმომეტრია	[127]
-	732	-	[105]
951-976	-	ოსმომეტრია	[107]
1385-1456	-	გელქრომატოგრაფია	[107]
1474	-	მასპექტრომეტრია	[107]
-	10000-30000	ულტრაფილტრაცია	[108]
1080-4000	900-2650	გელქრომატოგრაფია	[135]
839-1180	1460-2230	გელქრომატოგრაფია	[144]
626	-	ქრომატოგრაფია	[146]
501-943	-	ოსმომეტრია	[147]
5500-6700	8400-11300	გელქრომატოგრაფია	[148]
880	-	ოსმომეტრია	[149]
5278	8022	გელქრომატოგრაფია	[149]
908	-	ოსმომეტრია	[152]
5600	10700	გელქრომატოგრაფია	[153]
-	594-829	ოსმომეტრია	[154]
1105	1949	ქრომატოგრაფია	[164]
-	300	-	[167]
-	10000	ულტრაფილტრაცია	[168]
1451-1957	2150-2442	ქრომატოგრაფია	[171]
655	1335	ულტრაცენტრიფუგირება	[174]

1. საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა $M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$.

n_i მოლეკულების რიცხვი, M_i მოლეკულური მასა. გამოიყენება იმ შემთხვევაში, როდესაც მოლეკულური მასების განსაზღვრა ხდება კოლიგატიური თვისების (გაყინვის წერტილის ან ოსმოსური წნევის ცვლილება და სხვ.) გაზომვაზე დაფუძნებული მეთოდებით.

2. M_v - საშუალო ბლანტური მოლეკულური მასა, გამოიყენება ვისკოზიმეტრიაში.

3. M_w - საშუალო მასური მოლეკულური მასა $M_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$.

4. M_z - საშუალო მოლეკულური მასა, გამოიყენება ულტრაცენტრიფუგირების შემთხვევაში $M_z = \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2$.

ცხადია, რომ $M_z > M_w > M_n$. M_w/M_n ფარდობას ფულვომეკების პოლიდისერსულობის ხარისხის დასადგენად იყენებენ. სხვაობა M_w და M_n შორის მით უფრო დიდია, რაც უფრო მეტია დაბალმოლეკულური ფრაქციის წილი.

ფულვომეკების მოლეკულურ-მასური განაწილების შესასწავლად (პოლიდისერსული ბუნებიდან გამომდინარე) ეფექტური აღმოჩენა გელფილტრაციის მეთოდი. გვარშაალი [26,121,142,143], ფუნდამენტური გამოკვლევის შედეგად მივიდა იმ დასკვნამდე, რომ წყალხსნარებში ფულვომეკები წყალბადური ბმების ხარჯზე ასოციატებს წარმოქმნიან. ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასა pH -ის გაზრდით მატულობს. კერძოდ $pH=2-4$ -ზე წყალხსნარებში დომინირებენ დაბალმოლეკულური ფორმები ($M_w \leq 300$). $pH=5$ -ზე დაბალმოლეკულური ფორმების წილი არ აღემატება 40 % და წყალხსნარში დომინირებას იწყებენ $M_w \geq 1000$ მოლეკულური მასის მქონე ასოციატები. $pH \geq 9$ -ზე ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასა 5000-ს აღემატება.

მიღებული შედეგების სტატისტიკური დამუშავებით გამოყვანილი იქნა ემპირიული განტოლება, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელია pH -ის მიხედვით ფულვომეკების მოლეკულური მასის დადგენა:

$$M_w = 1350 p^H - 4540$$

[153]-ის მიერ ფარმისა და ზომის ცვლილების გათვალისწინებით შემოთავაზებული იყო ფულვომეკების მაკრომოლეკულის მოდელი, რომლის მიხედვით ის მორგვის სახითაა წარმოდგენილი. გაშლის ხარისხი და შესაბამისად მორგვის ზომა დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე და pH -ზე. წყალბად ონების კონცენტრაციის შემცირებისას მორგვის გაშლის ხარისხი იზრდება. ეს ჰაითიუზა ექსპერიმენტით არაა დადასტურებული.

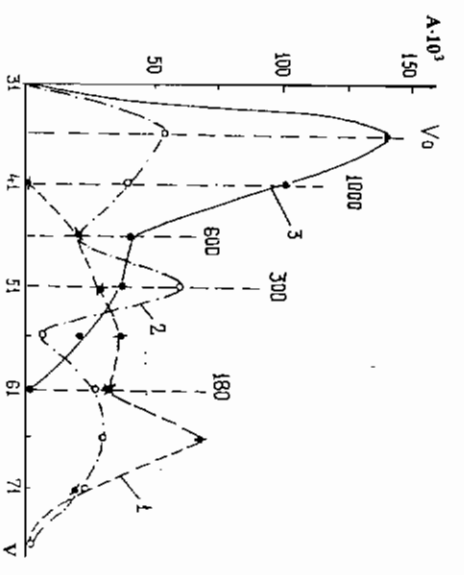
[177, 178]-ის მიხედვით ფულვომეკების მოლეკულები სუსტ მჟავა გარემოში ($pH=2$) ე. წ. „ხისტი სფეროკოლოიდების“ სახით არიან წარმოდგენილი. ისინი სამუქლოდ ოთხ-ოთხი სპირალიურ ბურად დახვეული მოლეკულებისაგან შედგებიან. ანუ ეს მოდელი ფაქტობრივად ცნობს ფულვომეკების ასოცირებულ ფორმების წარმოქმნას.

ასოციატების საშუალო მოლეკულური მასა (M_n და M_v) ონური ძალის ფართო დიაპაზონში (0,001-0,1) პრაქტიკულად არ იცვლება. pH -ის გაზრდით საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა კლებულობს: pH 2-ზე ტოლია 4270-ის, pH 3,5-ზე — 1180-ის და pH 6,5-ზე — 1020-ის. M_n -ის ასეთი ცვლილება იმაზე მიუთითებს, რომ ასოციაციის მოვლენა, რომელიც ხორციელდება წყალბადური ბმების ხარჯზე, უფრო გამოხატულია $pH=2$ -ზე, ვიდრე $pH=6,5$ -ზე. რაც უფრო მეტია ასოციაციის ხარისხი, მით უფრო „დახვეულია“ მაკრომოლეკულა.

ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ასოციატების წარმოქმნის მექანიზმები ლიპიდურალურად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ჩვენს მიერ ფულვომეჩავების მოლეკულურ-მასური განაწილება შესწავლილი იყო გელქრომატოგრაფიული (სეფადექსები G-25, G-75) და თხევად-ქრომატოგრაფიული მეთოდებით [130,176,325].

მიღებულმა შედეგებმა ფაქტობრივად დადასტურა pH-ის მიხედვით ფულვომეჩავების სამუალო მასური მოლეკულური მასის გასათვლელი ფორმულის სისწორე. თუმცა გელქრომატოგრაფიულმა შესწავლამ გვიჩვენა, რომ სუსტ მჟავა გარემოში ფულვომეჩავების 40-50 % საბოლოო მოცულობის გარეთ ფიქსირდება (ნახ. 1.5). ეს კი მხოლოდ მაშინაა შესაძლებელი, როდესაც გამოსაკვლევ ნივთიერებს და გელის მატრიცას შორის ადგილი აქვს ან ურთიერთქმედებას, ან pH 3-4 ხდება ფულვომეჩავების მოლეკულების ზომის შემცირება. გელზე გატარებისას კი ეს ფაქტი მოლეკულური მასის ცვლილების სახით ფიქსირდება. თუ გავითვალისწინებთ სპექტროფოტომეტრული გატიტრების შედეგებსაც, მაშინ ძველი არ არის იმის დადგენა, რომ ფულვომეჩავების სამუალო მოლეკულური მასის გასათვლელი ფორმულა სამართლიანი იქნება მხოლოდ pH 5 - 10 უბანში.

აქედან გამომდინარე ცხადია, რომ pH 3 - 4 მიღებული მონაცემები არ უნდა იყოს გამოყენებული მონომერის მოლეკულური მასის გათვლისას. ფულვომეჩავების საწყისი ასოციატის მოლეკულური მასად კი უნდა ჩაითვალოს 1350 დალტონი. რადგან სამუალოდ ამ სიდიდით იზრდება ფულვომეჩავების სამუალო მოლეკულური მასა pH 5-ის ზევით, pH-ის ყოველი ერთი ერთეულით მომატების შემდეგ.

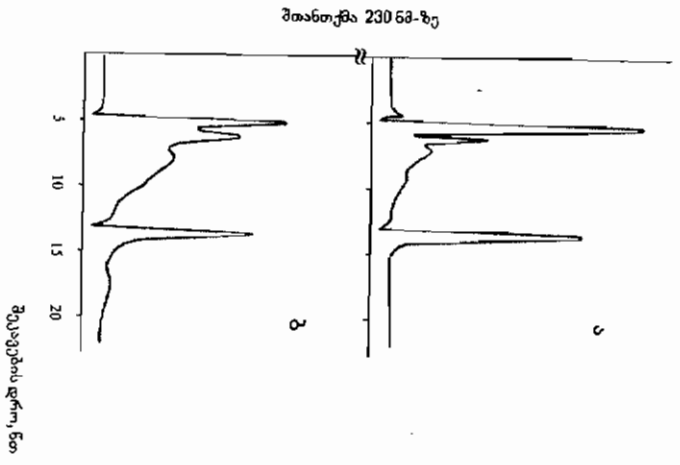


ნახ.1.5 ფულვომეჩავების მოლეკულურ-მასური განაწილება G-25-ზე pH(1), pH(5), pH(8)

მოუხედავად იმისა, რომ ასოციაციის პროცესი ექვს არ იწვევს, ჩვენ არ ვიზიარებთ მოსაზრებას იმის შესახებ, რომ ასოციატები წყალბადური ბმების ხარჯზე წარმოიქმნებიან. თუ ასოციაცია ხორციელდება წყალბადური ბმების ხარჯზე, მაშინ pH-ის გაზრდით სამუალო მოლეკულური მასა კი არ უნდა იზრდებოდეს, არამედ პირიქით - უნდა მცირდებოდეს. რადგან pH-ის გაზრდით მჟავური ჯგუფების იონიზაცია მატულობს, რაც საბოლოოდ წყალბადური ბმების გაწყვეტით მოაყვრება და არა წარმოქმნით. აქედან გამომდინარე, ალბათ უფრო სწორი იქნება, თუ ვიტყვით, რომ ფულვომეჩავებში ასოციატების წარმოქმნა არაკოვალენტური ბმების ხარჯზე ხდება [130,176].

ფულვომეჩავების წყალხსნარების შეტარუნებულ-ფაზური თხ-

კვადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით შესწავლამ გვიჩვენა [325], რომ ასოციატები წყალხანარებში წონასწორული სისტემების სახით არსებობენ. ამაზე ნათლად მოუთხოვს ქრომატოგრაფიულად დაყოფილი კომპონენტების პრეპარატულად გამოყოფილი ნიმუშების რეინჟექტირების შედეგები (ნახ. 1.6). სისტემის რომელიმე წევრის გამოყოფა, ისევე როგორც სისტემის pH ცვლილება ახალი მოლექტურ-მასური გადანაწილებით და შესაბამისად ახალი წონასწორული სისტემის წარმოქმნით მთავრდება.



ნახ. 1.6 ფულვომეკვების შესწავლა მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

1.4 ფულვომეკვების თერმული მახასიათებლები

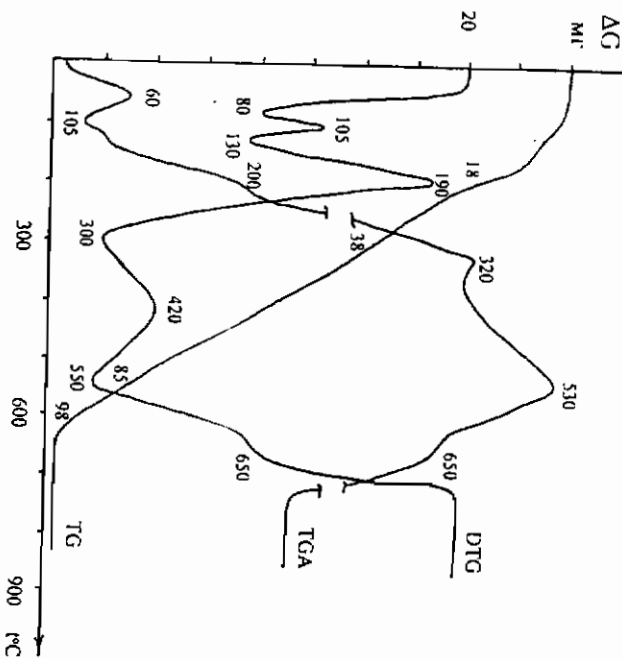
მონაცემები ბუნებრივი წყლების ფულვომეკვების თერმული მახასიათებლების შესახებ ჩვენთვის ცნობილი არაა. მაშინ როდესაც არსებობს ანალოგიური ტიპის ფუნდამენტალური გამოკვლევები ნიადაგიდან გამოყოფილი ჰუმუსური მუკების შესახებ [179,180]. დერივატოგრაფიული მეთოდით შესაძლებელია როგორც ფულვომეკვების თერმული მდგრადობის შეფასება, ასევე ტემპერატურის მიხედვით მასის ცვლილებების გაანგარიშება და ცენტრალურ და პერიფერიულ ნაწილებს შორის თანაფარდობის დადგენა.

ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომეკვების თერმულ ანალიზს ვატარებდით ჰაერის არეში (დერივატოგრაფზე Q-1500). დიფერენციალური თერმული ანალიზის (DTA), თერმოგრავიმეტრიული (TG) და დიფერენციალური თერმოგრავიმეტრიული (DTG) მრუდების ჩაწერა ხდებოდა ერთდროულად.

ფულვომეკვების თერმოგრამა ხასიათდება ერთი ენდოთერმული ეფექტით, რაც გამოწვეული უნდა იყოს ფულვომეკვების გაუწყლოებით. მასის დანაკარგი ამ დროს 4 %-ს შეადგენს [130,176]. როგორც დაბალტემპერატურულ (190 – 350°C), ისევე მაღალტემპერატურულ (350 – 650°C) უბანში თერმოგრამა ხასიათდება ორ-ორი ენდოთერმული ეფექტით. დაბალტემპერატურულ უბანში მასის დანაკარგი შეადგენს 34%-ს, ხოლო მაღალტემპერატურულში 60%-ს (ნახ. 1.7, ცხრ. 1.7).

ეგზოეფექტები დაბალტემპერატურულ უბანში განპირობებული უნდა იყოს ალიფატური ჯაჭვის გაწყვეტით, ფუნქციური ჯგუფების მოცილებით და წარმოქმნილი პროდუქტების ნაწილობრივი დაფანგვით. სხვანაირად რომ ვთქვათ, დაბალტემპერატურულ უბანში ადგილი აქვს ფულვომეკვების მოლექტულის პერიფერიულ ნაწილში

შემაჯავალი სტრუქტურული კომპონენტების რღვევა.



ნახ.1.7 ფულვონიფაგების თერმოგრამა

პროცესს თან ახლავს დეჰიდრირება და დეკარბოქსილირება. აღნიშნულის სისწორეს ადასტურებს ფულვონიფაგების ი.წ. სპექტროსკოპული გამოკვლევებიც. 350°C-ზე გახურებული ნიმუშის ი.წ. სპექტრში იკარგება კარბოქსილური ჯგუფების არსებობით გამოწვეული შთანთქმის ზოლი (1700-1600 cm^{-1}). ასევე მცირდება მეთილის და მეთილენის ჯგუფების ასიმეტრიული და სიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლების ინტენსიობები.

მზოთერმული ევენტები მაღალტემპერატურულ უბანში გან-

პირბეჭეულია როგორც ალიფატური ჯაჭვის გაწვევით, ასევე უფრო მდგრადი ფუნქციური ჯგუფების მოცილებით, რომელთა ბირთვების რღვევით და გამოყოფილი ნახშირწყალბადების დაფხვით.

ფულვონიფაგების მოლეკულაში ცენტრალურ და პერიფერიულ ნაწილებს შორის რაოდენობრივი თანაფარდობა შეიძლება დავახასიათოდ არომბატიზაციის ხარისხით $K=m/M$. სადაც m არის მასის დანაკარგი დაბალტემპერატურულ უბანში, M - მასის დანაკარგი მაღალტემპერატურულ უბანში. რაც უფრო მცირეა ეს ფარდობა, მით უფრო არომბატიზირებულია ნივთიერება.

როგორც მიღებული მონაცემებიდან ჩანს (ცხრ. 1.7) ბუნებრივ წყლებში გახსნილი ფულვონიფაგები, მყარი ფაზის ფულვონიფაგებისაგან განსხვავებით, არომბატიზაციის უფრო მაღალი ხარისხით გამოირჩევიან.

ფულვოიმტაცების თერმორეაქტიულობის დახასიათება

საკვლევი ობიექტი	DTA, °Cmax		DTG °C	TG %	არომატიზაციის ხარისხი K=m/M		
	ენდო- ფექტი	ეგზო- ფექტი					
მდინარე მტკვარი	105	200	105	4	0,57		
		320	190	14			
		530	300	20			
ფარაგენის ტბა	110	650	550	47	0,66		
		220	650	13			
		330	100	6			
		500	200	18			
სოინის წყალსა- ცავი*	98	620	340	19	0,74		
		208	510	40			
		300	600	16			
		520	110	5			
ფარაგენის ტბა*	98	670	200	20	0,78		
		190	290	20			
		280	550	35			
		540	650	19			
წყნარი ოკეანე*	115	660	105	5	0,60		
		210	220	18			
		325	300	21			
		550	530	38			
640	630	12	4	15	20	38	20

* ფსევდო ნალექები

თავი III ფულვონოჰაჰმის კომპლექს-
ნაერთები

31 კომპლექსარამოქმედი ცენტრები და მდგრადობის მუდმივები

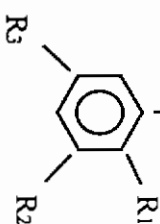
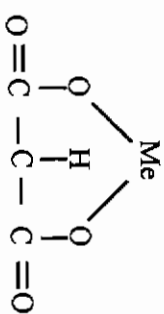
ოინიზაციის უნარის მქონე ფუნქციური ჯგუფების საშუალებით, ფულვონოჰაჰმები აქტიურად შედიან რეაქციაში, როგორც არაორგანულ, ასევე ორგანულ კომპლენენტებთან: მძიმე ლითონებთან, არალითონებთან, რადიონუკლიდებთან, ჰესტიციდებთან და სხვ. [26,97,132,175,218,220,224-291,309-322].

აღსანიშნავია, რომ ისეთი ტოქსიკური ნივთიერება, როგორცაა „მუტაგენ X“ სასმელ წყალში მხოლოდ ფულვონოჰაჰმების ქლორიდებისა შეიძლება წარმოიქმნას [37]. ისინი ასევე აქტიურ მონაწილეობას ღებულობენ ბუნებრივ წყლებში მიმდინარე ფოტოქიმიურ რეაქციებში [35-38], განაპირობებენ ელემენტთა მიგრაციის ფორმებს, როგორც მყარ, ასევე ხსნად ფაზაში [39-85].

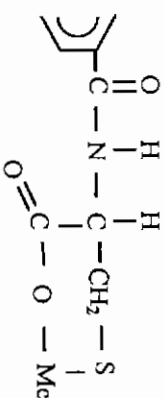
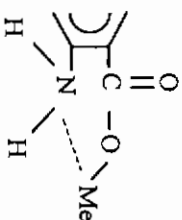
ფულვონოჰაჰმებში კომპლექსარამოქმედი ცენტრების რაოდენობა მოგვევლინოს: სალიცილის მჟავას [249,253], ან ფტალის მჟავას ფრაგმენტები [240,261], ან ორივე ერთად [220]



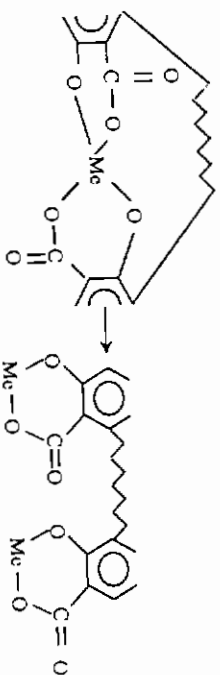
მალონის მჟავას ფრაგმენტები [272]



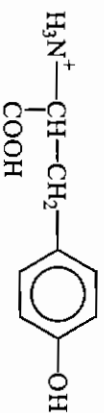
აზოტის და გოგირდის შემცველი ჯგუფები [220]



შეუღლებული კეტონური ფრაგმენტები [116].
ლითონის კონცენტრაციის მიხედვით, შესაძლებელია ბი- და ტეტრადენტური ხელატირება. ლითონის სიჭარბისას მდგრადი ტეტრადენტური ტიპი გადადის ბიდენტურში [132]:



ჩვენს მიერ გამოყოფილი ფულკომპოზიტის ¹H მპრ სპექტრების მიხედვით [176,185,191] ერთ-ერთ საკარაულ კომპლექსარომომქმნელ ცენტრად ფენოლალანინის ფრაგმენტი შეიძლება მივიჩნიოთ:



ლითონთა იონებს წყალხსნარებში შეუძლიათ შეასრულონ იმ მოლკულატორისი ხიდის როლიც, რომლის საშუალებითაც ფულკომპოზიტის მოლკულები უკავშირდებიან ერთმანეთს[116].

დისკუსია იმის შესახებ, თუ რომელი ჯგუფები იღებენ მონაწილეობას კომპლექსარომომქმნაში დაუსრულებლად შეიძლება გაგრძელდეს. ეს საკითხი არაა გადაწყვეტილი ფულკომპოზიტის ისეთ უმარტივეს ანალოგებშიც კი, როგორიცაა სალიცილის მჟავა. კომპლექსარომომქმნაში კარბოქსილური თუ ფენოლური ჰიდროქსიდის ჯგუფების მონაწილეობა pH-ის გარდა, დამოკიდებულია ლითონის ბუნებაზე: სალიცილთან (II) კავშირი ძირითადად ხორციელდება კარბოქსილური ჯგუფის საშუალებით, ხოლო თუთიასთან (II) – ფენოლური ჰიდროქსიდით [284].

ერთი რაც ნათელია, არის ის, რომ ფულკომპოზიტი მძიმე ლითონებთან წარმოქმნიან ხსნად კომპლექსებს, რომელთა მდგრადობის მუდმივები pH-ის მიხედვით, რამდენიმე რიგით განსხვავებულიან ერთმანეთისაგან (ცხრ. 3.1).

ცხრილი 3.1
ფულკატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები

ელემენტი	pH	მეთოდი	ღებ	ლიტ.
Fe(III)	1.7	იონგაცვლა	6.1	[250]
	5.0	“_”	5.2	[264]
	5.0	ხსნადობა	7.0	[264]
	5.0	გელფილტრაცია	6.0	[264]
	1.7	იონგაცვლა	3.7	[253]
Al(III)	2.4	“_”	3.7	[253]
	4.0	ფლუორესცენცია	5.1	[285]
	3.0	იონომეტრია	4.9	[250]
Hg(II)	4.0	“_”	5.1	[250]
	4.2	ხსნადობა	5.9	[263]
	5.0	“_”	7.4	[286]
	5.2	“_”	8.0	[263]
	6.4	“_”	11.1	[286]
Cd(II)	8.0	გელფილტრაცია	19.8	[287]
	4.9	იონომეტრია	3.0	[250]
	3-5	იონგაცვლა	2.9-3.8	[239]
Cd(II)	6.0	იონომეტრია	3.6	[250]
	8.0	გელფილტრაცია	4.7	[287]

ცხრილი 3.1 (გაგრძელება)

Pb(II)	3.0	ოზნაცვლა	27	[253]
	3.5	“-”	3.1	[254]
	4.5	“-”	3.7	[252]
	5.0	“-”	4.0	[253]
	5.0	“-”	6.1	[254]
	5.0	“-”	4.7	[252]
	3-5	“-”	3.2-4.8	[239]
	6.0	“-”	5.1	[252]
	8.0	ხსნაობა	6.5	[306]
	3.0	ოზნაცვლა	3.2	[253]
Ni(II)	3.5	“-”	3.5	[254]
	5.0	“-”	4.2	[253]
	4-8	“-”	7.1	[228]
	8.0	გეოლოგტრაქცია	5.2	[287]
	3.0	ოზნაცვლა	2.8	[253]
	3.5	“-”	2.2	[254]
Co(II)	5.0	“-”	3.7	[254]
	5.0	“-”	4.1	[253]
	7.0	“-”	3.2	[289]
	8.0	გეოლოგტრაქცია	4.9	[287]

ცხრილი 3.1 (გაგრძელება)

Mn(II)	3.0	ოზნაცვლა	2.2	[253]
	3.5	“-”	1.5	[254]
	5.0	“-”	3.8	[254]
	5.0	“-”	3.7	[253]
	8.0	გეოლოგტრაქცია	4.5	[287]
	8.0	“-”	3.8-5.4	[248]
	3.0	ოზნაცვლა	2.2	[253]
	3-5	“-”	3.3-4.3	[239]
	3.4-6.5	“-”	6.2	[289]
	5.0	“-”	3.6	[253]
Zn(II)	8.0	გეოლოგტრაქცია	4.7-6.4	[248]
	8.0	“-”	6.2	[287]
	8.0	ხსნაობა	6.1	[290]

ცხრილი 3.1 (გაგრძელება)

Cu(II)	3.0	იონგაცვლა	3.3	[253]
	3.0	იონომეტრია	3.2	[254]
	3.0	იონგაცვლა	2.2	[249]
	3.3	“-”	3.8	[261]
	4.0	იონომეტრია	3.7	[250]
	3-5	იონგაცვლა	3.7-4.6	[239]
	5.0	“-”	4.0	[253]
	5.0	იონომეტრია	4.3	[250]
	6.0	“-”	4.1-5.6	[251]
	6.0	პოტენციომეტრული გაზომვით	5.9	[291]
7.0	ეპრ	12.6	[262]	
7.5	ხსნადობა	5.2	[292]	
8.0	გელფოდტრაცია	8.4-9.3	[287]	
8.0	“-”	5.6-7.4	[248]	
8.0	ხსნადობა	6.3	[292]	
7-8	ეპრ	10-13	[102]	
Sb(III)	3.1	ხსნადობა	4.1	[26]

ამ მონაცემების განაღობებისას ჩვენი ყურადღება მიიპყრო ერთმა ფაქტმა: სუსტ მჟავა გარემოში კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას, ავტორები ფულვომბაყვებს როგორც წესი პროტონირებული ლიგანდის სახით გამოსახვენ (HL). მაგრამ გაუგებარია, უფრო მეტიც არასწორია, მოცემულ პირობებში გათვლილი წონასწორული

მუდმივებისთვის ფულვატების მდგრადობის მუდმივის სახელის მიხედვით. ნათქვამის საილუსტრაციოდ განვიხილოთ მარტივი სქემა



ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა

$$K_H = [MeL][H^+] / [Me][HL] \quad (2)$$

გაკმაველით (2) მრიცხველი და მნიშვნელი [L]:

$$K_H = [MeL][H^+][L] / [Me][HL][L] = \beta_{ML} / K_{HL} \quad (3)$$

როგორც ვხედავთ ფულვატის მდგრადობის მუდმივა β_{ML}

$\neq K_H$. ფულვატის მდგრადობის მუდმივას მისაღებად მიცემული რეაქციის წონასწორობის მუდმივა ან უნდა გამრავლდეს ფულვომბაყვების დისოციაციის მუდმივაზე, ან β გათვლისას ($\beta = [MeL] / [Me][L]$) ფულვომბაყვების დისოციაციის მუდმივას მიხედვით, უნდა მოხდეს [L] კორექტირება. გარდა ამისა, ფულვატების მდგრადობის მუდმივების გათვლისას, ავტორები აპლირებენ ფულვომბაყვების განსხვავებული მოლეკულური მასებით. ყოველივე აღნიშნული ეჭვის ქვეშ აყენებს მდგრადობის მუდმივების სისწორეს. რაც შეეხება ფულვატური კომპლექსების მნიშვნელობებს ნეიტრალურ და სუსტ ტუტზე გარემოში, აქ უკვე ჰიდროლიზის მუდმივებით გამოწვეულ სირთულეებთან გვაქვს საქმე.

3.2 ჰიდროლიზის მუდმივები და იონთა მდგრადობის დაგრაფები

მძიმე ლითონების იონების ჰიდროლიზის მუდმივებზე არსებული მონაცემები არაერთგვაროვანი და ძნელად შესადაურებელია. ჰიდროლიზის პირველი მუდმივას შეითხვევებშიც კი შედგები რამდენიმე რიგით განსხვავებებიან ერთმანეთისაგან [293-295]. ეს საკვლევე სისტემებში ლითონთა იონების შედარებით მაღალი კონ-

ენტრაციებითაა გამოწვეული $C_{Me} \geq 10^{-3}$. აეთ ხსნარებში მძიმე ლითონები წარმოქმნიან პოლიმერულ ჰიდროქსოკომპლექსებს, რომელთა გათვალისწინება მონიბირთვეული ჰიდროქსოკომპლექსების მუდმივების გათვლისას არ ხერხდება [295].

ჩვენს მიერ [100,176,326-328] სილენბის (II), ტყვიის (II) და თუთიის (II) იონების ჰიდროლიზი შესწავლილი იყო ხსნადობის მეთოდით. მყარ ფაზად გამოყენებული იყო სილენბის ჰიდროქსიდი ($S_p = 1,29 \cdot 10^{-20}$), ტყვიის ჰიდროქსიდი ($S_p = 4,88 \cdot 10^{-19}$), და თუთიის ოქსიდი ($S_p = 1,80 \cdot 10^{-16}$). ამან საშუალება მიეცა ჰიდროლიზის პროცესი შეგვეწავლა დაბალი კონცენტრაციების, ანუ სხვაანაირად რომ ვთქვათ, მონო-ბირთვეული ჰიდროქსოკომპლექსების დომინირების პირობებში.

ნაკერ ხსნარში ლითონის საერთო კონცენტრაცია შეიძლება გამოვსახოთ როგორც იონური, ასევე კომპლექსური ფორმების ჯამის სახით. თუ მხედველობაში მივიღებთ იმ ფაქტს, რომ ექსპერიმენტი ჩატარებული იყო მონობირთვეული კომპლექსების დომინირების პირობებში, შეიძლება დავწერთ:

$$C_{Me} = [Me^{2+}] + [MeOH^+] + [Me(OH)_2^0] \quad (4)$$

$$[MeOH^+] = \beta_{1,1} [Me^{2+}] [OH^-] \quad (5)$$

$$[Me(OH)_2^0] = \beta_{1,2} [Me^{2+}] [OH^-]^2 \quad (6)$$

$$C_{Me} = [Me^{2+}] (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (7)$$

(4)-დან ცხადია, რომ მყარი ფაზის ხსნადობის pH-ზე დამოკიდებულების მონაცემების საფუძველზე შესაძლებელია ჰიდროქსოკომპლექსების მდგრადობის მუდმივების გამოთვლა.

რადგან ჰიდროლიზი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მუტალის ჰიდრატირებულ იონში წყლის მოლეკულების ნაწილის ჰიდროქსილ-იონებით ჩანაცვლება ან წყლის მოლეკულების მიერ

პროტონების გაცემა, გამოთვლილი იყო შემდეგი რეაქციების წონასწორული მუდმივები :

$$Me^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MeOH^+ \quad \beta_{1,1} = [MeOH^+] / [Me^{2+}][OH^-] \quad (8)$$

$$MeOH^+ + OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_2^0 \quad k_2 = [Me(OH)_2^0] / [MeOH^+][OH^-] \quad (9)$$

$$Me^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_2^0 \quad \beta_{1,2} = [Me(OH)_2^0] / [Me^{2+}][2OH^-] \quad (10)$$

$$Me^{2+} + HOH \rightleftharpoons MeOH^+ + H^+ \quad K_{11} = [MeOH^+][H^+] / [Me^{2+}] = \beta_{1,1} K_w \quad (11)$$

$$MeOH^+ + HOH \rightleftharpoons Me(OH)_2^0 + H^+ \quad K_{21} = [Me(OH)_2^0][H^+] / [MeOH^+] = \beta_{1,2} K_w / \beta_{1,1} \quad (12)$$

$$Cu(II): \beta_{1,1} = 3,07 \cdot 10^7, k_2 = 8,27 \cdot 10^6, \beta_{1,2} = 2,54 \cdot 10^{14}$$

$$pK_{11} = 6,52, pK_{21} = 7,08$$

$$Pb(II): \beta_{1,1} = 1,84 \cdot 10^6, k_2 = 1,72 \cdot 10^6, \beta_{1,2} = 3,17 \cdot 10^{12}$$

$$pK_{11} = 7,73, pK_{21} = 7,76$$

$$Zn(II): \beta_{1,1} = 4,69 \cdot 10^6, k_2 = 9,63 \cdot 10^4, \beta_{1,2} = 4,52 \cdot 10^{11}$$

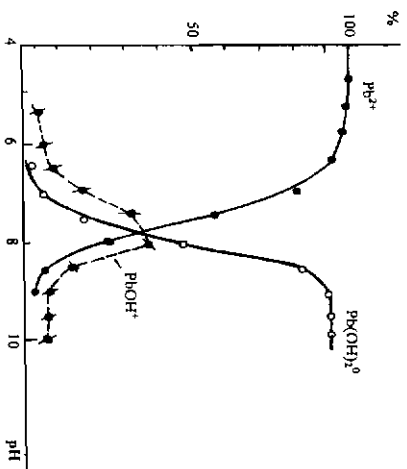
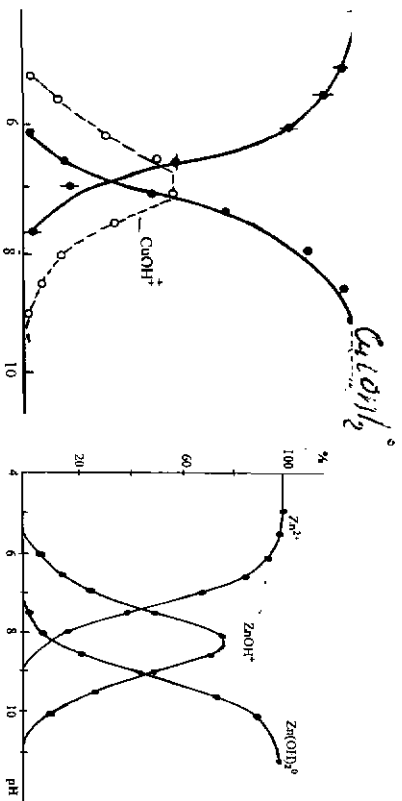
$$pK_{11} = 7,33, pK_{21} = 9,02$$

ჩვენს მიერ მიღებული [100,176,326-328] და შერჩეული [54] მონო და დიჰიდროქსოკომპლექსების მდგრადობის მუდმივების გამოყენებით, (15), (16) და (17) განტოლებების საშუალებით pH-ის ფართო ინტერვალში გათვლილია Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) და Mn(II) არსებობის ფორმები და ავებულია მათი მდგრადობის დიაგრამები განზავებულ წყალხსნარებში (ნახ.3.1-3.2).

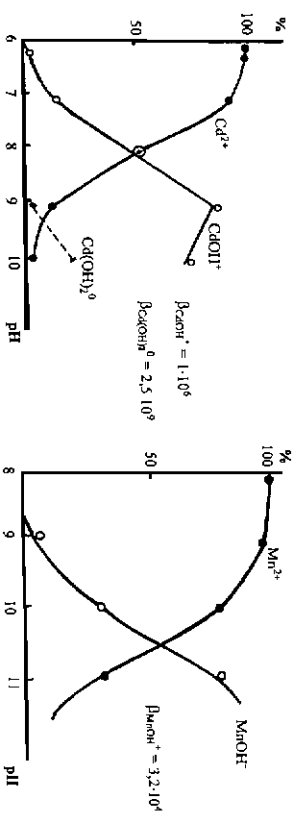
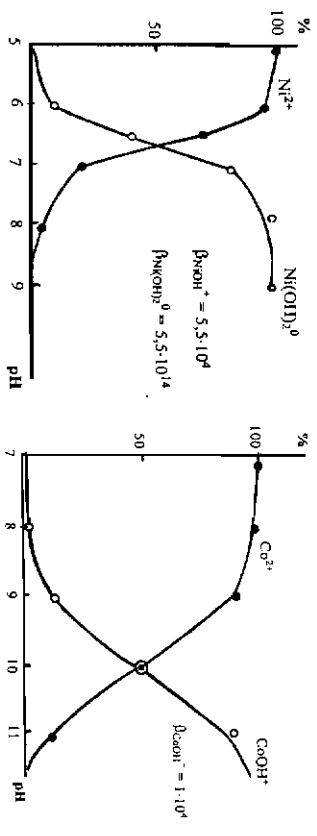
$$Me^{2+} \% = 100 / (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (15)$$

$$MeOH^+ \% = 100 \beta_{1,1} [OH^-] / (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (16)$$

$$Me(OH)_2^0 \% = 100 \beta_{1,2} [OH^-]^2 / (1 + \beta_{1,1} [OH^-] + \beta_{1,2} [OH^-]^2) \quad (17)$$



ნახ. 3.1 Cu(II), Zn(II) და Pb(II) მდგომარეობის დიაგრამები განზავებულ ხსნარებში



ნახ. 3.2 Ni(II), Co(II), Cd(II) და Mn(II) მდგომარეობის დიაგრამები განზავებულ ხსნარებში

დიაგრამების მონაცემები მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული ბუნებრივ წყლებში მიმდინარე კომპლექსარმოქმნის და სორბციული პროცესების შესწავლისას.

ამრიგად, გაანგარიშებებმა (32) ტოლობის და "საწიის" ასო-ციატის საშუალო მოლკეულური მასის გამოყენებით, კორექტული გაზადა ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების შედარება. ამას გადამწვევები მნიშვნელობა აქვს ელემენტთა მიგრაციის ფორმების გათვლების დროს.

3.4 მძიმე ლითონების მიგრაციის ფორმები ბუნებრივ წყლებში

ელემენტთა მიგრაციის ფორმების შესწავლა ბუნებრივ წყლებში თანამედროვე ეკოქიმიის ერთ-ერთი პრიორიტეტული საკითხია.

მძიმე ლითონები ბუნებრივ წყლებში შეიძლება არსებობდნენ როგორც ჰიდრატირებული იონების, ასევე არაორგანული და ორგანული კომპლექსების სახით [26, 27, 39-45, 47-70, 73-94, 99, 101, 112, 168, 263, 264, 286, 290, 292, 296-298, 304-308, 324]. მიგრაციის ფორმების ცოდნა მნიშვნელოვანია, როგორც ბუნებრივ წყლებში მიმდინარე კომპლექსირების და სიბრტყიანი პროცესების შესწავლის, ასევე წყალსაცავების რეალური ეკოლოგიური მონიტორინგის თვალსაზრისითაც.

მძიმე ლითონების მიგრაციის ფორმებით განისზღვრება ბუნებრივი წყლების ტოქსიკურობა ბიოლოგიური მძიმე [56-59, 65, 75, 263, 298-303]. როგორც წესი, მაღალი ტოქსიკურობით გამოირჩევიან ჰიდრატირებული იონები. არც თუ იშვიათად აგრესიულობით ხასიათდებიან ჰიდროქსოკომპლექსებიც. მაგ. ფიტოქლანქტონისათვის ყველაზე ტოქსიკური ფორმაა $Cu(OH)_2^0$ [298].

ჰუმუსური მჟავების თანაობისას ლითონთა იონების ტოქსიკურობა კლებულობს. ეს გამოწვეულია არა მარტო იმით, რომ ისინი ანელებენ ჰიდრატირებული იონების ბიოლოგიურ აქტივობას, არამედ იმითაც, რომ ცოცხალი ორგანიზმები, ძნელად ან საერთოდ

ვერ ითვისებენ მაღალმოლეკულურ ნაერთებს [299, 300]. აღნიშნული არ ეხება $Hg(II)$, $Pb(II)$ $Sn(II)$ მეტაორგანულ კომპლექსებს, რომლებიც ტოქსიკურობით ბევრად აღემატებიან ჰიდრატირებულ იონებს [263, 301, 302]. საერთოდ ბევრად სწორი იქნებოდა, თუ ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია, გამოხატული იქნებოდა არა ლითონის საერთო კონცენტრაციის, არამედ მისი რეალურად ტოქსიკური ფორმის სახით.

ელემენტთა მიგრაციის ფორმების განსაზღვრისათვის გამოიყენება, როგორც გამოთვლის, ასევე ექსპერიმენტული (ექსტრაქცია, დიალიზი, კოლტამპერიმეტრია, პოლაროგრაფია, პოტენციომეტრია, ულტრაფილტრაცია, გელქრომატოგრაფია და სხვ.) მეთოდები გამოთვლის მეთოდები დაფუძნებულია, ბუნებრივ წყლებში ლითონის მდგრადობის ბალანსის განტოლების შედგენაზე:

$$\sum_{M_e} = \sum_{n=1}^{L-1} n + \sum_{i=1}^{L-1} \sum [MeL(i)n]$$

სადაც \sum_{M_e} - ლითონის საერთო კონცენტრაციაა,

$[Me^n]$ - ლითონის ჰიდრატირებული იონის კონცენტრაციაა,

$[MeL(i)n]$ - ლითონის სხვადასხვა ლიგანდთან წარმოქმნილი კომპლექსების კონცენტრაციაა,

L - მოდელში გათვალისწინებული ყველა ტიპის ლიგანდის რიცხვი.

100

$$[Me^{n+}] \% = \frac{1 + \sum_{i=1}^{L-1} \sum [L(i)n] L(i)^n}{1 + \sum_{i=1}^{L-1} \sum [L(i)n] L(i)^n}$$

$$[MeL(i)H] \% = \frac{100 \sum B(i)H[L(i)]^n}{1 + \sum_{n=1}^L \sum B(i)H[L(i)]^n}$$

ჰოტენციური ლიგანდების გათვალისწინებით, ორვალენტოვანი ლითონებისათვის ბალანსის განტოლება ასე შეგვიძლია ჩავწეროთ:

$$\sum_{Me} = [Me^{2+}] + [MeOH^+] + [Me(OH)_2^0] + [Me(OH)_3^-] + [Me(OH)_4^{2-}] + [MeHCO_3^+] + [Me(HCO_3)_2^0] + [MeCO_3^0] + [Me(CO_3)_2^{2-}] + [MeSO_4^0] + [MeCl^+] + [MeCl_2^0] + [MeFA^0] + [MeOHFA^-] + [Me(OH)_2FA^{2-}]$$

მონაცემები მძიმე ლითონების მგრავაციის ფორმების შესახებ არაერთგვაროვნაა (ცხრილი 1.5). ფორმების თანაფარდობაზე მოქმედებს მრავალი ფაქტორი: pH, მზნეწალიზაცია, ლიგანდების კონცენტრაცია, ბიოქიმიური და ფიზიკური პროცესები, ფაზათა შორის რეაქციები, (სორბცია, დალექვა, გახსნა), ორეწრი ჰოტენციადი. ელემენტები რომელთა $Ip \leq 2.0$, როგორც წესი, მხოლოდ ჰიდრატირებული იონების სახით არიან წარმოდგენილი Ip -ს გაზრდასთან ერთად იზრდება კომპლექსების წილიც [54].

ელემენტთა მგრავაციის ფორმების გათვლის სისწორეზე მოქმედებენ: ბუნებოვ წყლებში მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების არცაღნა; ლიგანდების კონკურენტწუნარაიანობის შეუფასებლობა; ბალანსის ჩაწერისას გამოყენებული კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების სიდიდეები. ამის გამო პრობლემურია არა მარტო ელემენტთა მგრავაციის ფორმების გათვლა, არამედ განზავებულ წყალხსნარებში იონთა მდგრადობის დაგვრამების აგებაც.

ცხრილი 3.2
მძიმე ლითონების მგრავაციის ფორმები ბუნებოვ წყლებში

ფორმები	%	ლიტ.	ფორმები	%	ლიტ.
Cu ²⁺	15.4	[239]	Ni ²⁺	10.5	[53]
CuSO ₄ ⁰	0.4		NiOH ⁺	0.8	
CuOH ⁰	24.4		NiSO ₄ ⁰	0.2	
CuHCO ₃	1.0		NiHCO ₃ ⁺	20.0	
CuFA ⁰	58.8		NiCO ₃ ⁰	69.5	
Cu ²⁺	13.3	[27]	Ni ²⁺	29.5	[27]
CuOH ⁺	31.1		NiOH ⁺	1.2	
CuHCO ₃ ⁺	0.5		NiSO ₄ ⁰	1.5	
CuSO ₄ ⁰	0.1		NiFA ⁰	67.8	
CuFA ⁰	55.0				
			NiL>500	20-50	[305]
			NiL(10000-20000)	67	[324]
Cu ²⁺	0.5-2.9	[292]	Co ²⁺	25.5	[53]
CuOH ⁺	40-6		CoOH ⁺	0.8	
CuHCO ₃ ⁺	92.1		CoSO ₄ ⁰	5.0	
CuSO ₄ ⁰	1.7-4.6		CoHCO ₃ ⁺	43.2	
CuFA ⁰	<0.1		CoCO ₃ ⁰	25.5	
	2.7-54.7				
Cu ²⁺	0.0-0.2	[298]	Co ²⁺	37.7	[305]
Cu(OH) ₂ ⁰	33.0		CoOH ⁺	0.2	
CuCO ₃ ⁰	44.0		CoSO ₄ ⁰	3.9	
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	11.0		CoFA ⁰	62.2	
Cuორგ	14.0				
	1.1-1.5		CoL>5000	7-20	
	42.0-				
	51.0				

CuL(Mr>1000)	63-82	[304]	Zn ²⁺	15.1	
CuL (Mr>500)	83-92	[305]	ZnOH ⁺	37.8	
CuL(10000-20000)	21	[324]	ZnHCO ₃ ⁺	0.9	[239]
			ZnSO ₄ ⁰	0.3	
			ZnFA ⁰	45.8	
Pb ²⁺	2.4		Zn ²⁺	50.2	
PbSO ₄ ⁰	0.1		ZnOH ⁺	10.7	
PbOH ⁺	5.9	[239]	ZZnHCO ₃ ⁺	38.1	[69]
Pb(HCO ₃) ₂ ⁰	73.5		ZnSO ₄ ⁰	0.7	
PbFA ⁰	18.1		ZnCl ⁺	0.3	
Pb ²⁺	2.0		Zn ²⁺	14.0-	
PbOH ⁺	45.0		ZnOH ⁺	29.3	
Pb(OH) ₂ ⁰	0.1		Zn(OH) ₂ ⁰	24.1-	[290]
Pb(HCO ₃) ₂ ⁰	2.0	[53]	ZnHCO ₃ ⁰	35.9	
PbCO ₃ ⁰	48.8		ZnSO ₄ ⁰	0.6-3.2	
Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	2.0		ZnFA ⁰	22.8-	
PbSO ₄ ⁰	0.1			41.5	
				0.7-2.0	
				4.7-	
				21.5	
Pb ²⁺	5.2-14.4		Zn ²⁺	27.2	
PbOH ⁺	4.8-16.1		ZnOH ⁺	25.2	
Pb(OH) ₂ ⁰	1.9-47.1		ZnHCO ₃ ⁺	28.3	[27]
PbHCO ₃ ⁺	7.1-20.6	[306]	ZnSO ₄ ⁰	2.6	
Pb(HCO ₃) ₂ ⁰	0.3-3.3		ZnFA ⁰	16.7	
PbSO ₄ ⁰	3.3-33.1			26	
Pb(OH) ₂ FA ²⁻	8.8-70.2		ZnL>10000		[324]
Pb ²⁺	19.0		Cd ²⁺	18.8	
PbOH ⁺	5.8		CdCl ⁺	0.2	
PbHCO ₃ ⁺	24.4	[27]	CdSO ₄ ⁰	0.4	[239]
PbSO ₄ ⁰	21.7		CdOH ⁺	74.4	
Pb(OH) ₂ FA ²⁻	29.1		CdHCO ₃ ⁺	0.6	
			CdFA ⁰	5.6	

PbL<10000	30-80	[304]	CdL>1000	100	[304]
PbL>10000	33	[324]	CdL>5000	25	[324]
PbL>45000	32	[307]			
Cd ²⁺	27.6-		Cd ²⁺	52.0	
CdOH ⁺	61.5		CdOH ⁺	34.7	
CdSO ₄ ⁰	2.0-11.3		CdHCO ₃ ⁺	6.7	[27]
CdCO ₃ ⁰	5.9-17.6	[308]	CdSO ₄ ⁰	1.5	
CdCl ⁺	8.1-17.1		CdFA ⁰	5.1	
Cdორგ.	1.0-2.2				
	1.8-53.0				

ცხადია, რომ ექსპერიმენტული მეთოდების გამოყენების გარეშე, გაურკვეველია სწორად ასახვენ თუა არა გამოთვლის შედეგები რეალურ მდგომარეობას, ისევე როგორც გამოთვლების გარეშე შეუძლებელია ექსპერიმენტული მონაცემების სწორი ინტერპრეტაცია.

მტკნარ ზედაპირულ წყლებში, მძიმე ლითონების მგრავი-ის ფორმების განაწილების კანონზომიერებაში განხილული იქნება სპილენძის მაგალითზე [98,99].

წყლებში Cu (II) მოლეკულურ-მასური განაწილება შესწავლილი იყო გელქრომატოგრაფიული მეთოდით. შედეგების ინტერპრეტაციისა და მიგრაციის ფორმების გათვლისას ვიყენებდით ჩვენს მიერ გაანგარიშებულ ჰიდროქსო – და ფულვატური კომპლექსების მდგრადობის მუდმივებს. წყლებს ვაკონცენტრირებდით გამოცნვით. Cu (II) შემკველობას, კონცენტრატის სეფადექს G-25 გატარების შემდეგ ვასზღვრავდით სამ ფრაქციამ: M_w ≥ 1000, M_w 1000 – 180 და M_w ≤ 180.

სპილენძის ნაერთები ძირითადად ორ ფრაქციაში ნაწილდ-

ბიან: $M_w \geq 1000$ და $M_w \leq 180$. მაღალმოლეკულურ ფრაქციაში სპილენძის ფარდობითი შემცველობა იცვლებოდა 8-დან 80%-მდე, დაბალმოლეკულურში –11-დან 100%-მდე.

თუ მხედველობაში მივიღებთ შესაძლო ლიგანდების მოლეკულურ მასებს, კონცენტრაციებს, pH, მდგრადობის მუდმივებს და ფულვონიფიკაციის G-25-ზე გამოსვლის მოცულობას (ნახ.1.5), ადვილი დასამტკიცებელია, რომ მაღალმოლეკულური ფრაქცია ძირითადად ფულვატებით იქნება წარმოდგენილი, ხოლო დაბალმოლეკულური ფრაქცია – არაორგანული ნაერთებით: Cu^{2+} , $CuOH^+$, $Cu(OH)_2^0$, $CuHCO_3$ და ა. შ.

ერთმანეთის მიმართ ლიგანდების კონკურენტუნარიანობა უნარს ვადგენდით შემდეგი ტოლობის საშუალებით:

$$[Me^{2+}] [L] \beta_{MeL} = [Me^{2+}] [X] \beta_{MeX} \quad (33)$$

განგარიშებზე გვიწევს, იმსოვის რომ SO_4^{2-} და HCO_3^- იონებმა კონკურენცია გაუწიონ OH^- იონებს ლითონის მიგაკორდინაციულ სფეროში ადგილის დასაკავებლად, მათი კონცენტრაცია $Cu(II)$ შემთხვევაში ტოლი ან მეტი უნდა იყოს:

$$[HCO_3^-] \geq 6,0 \cdot 10^{-3} M;$$

$$[SO_4^{2-}] \geq 1,5 \cdot 10^{-2} M;$$

$$[HCO_3^-] \geq 0,5 M;$$

$$[SO_4^{2-}] \geq 1,3 M;$$

pH 8-ზე
 მიღებული შედეგებიდან გამოდინარე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ დაბალმოლეკულურ ფრაქციაში იონური და ჰიდროქსოკომპლექსების გარდა შეიძლება იყოს ჰიდროკარბონატული კომპლექსებიც.

წყლების ქიმიურ შედგენილობასა და მიგრაციის ფორმებს შორის არსებული დამოკიდებულების გამოსავლენად სპილენძის მო-

ლეკულურ-მასური განაწილების შედეგები ($n=80$), სინდკეიჯის მეთოდით [86], დაჯგუფებული იქნა საკარაულო ფაქტორების (pH, Z_i, CFA) მიხედვით.

მინერალიზაციის გაზრდის კვლადკვალ სპილენძის შემცველობა მაღალმოლეკულურ ფრაქციაში მცირდება. ასეთი დამოკიდებულება ძირითადად განპირობებულია ფულვონიფიკაციისა და მინერალიზაციის შორის არსებული უკუკავშირით (ნახ.1.3).

(ცხრილი 3.3

მძიმე ლითონების მიგრაციის ფორმების განგარიშებისას გამოყენებული კომპლექსების მდგრადობის მუდმივები

ლითონები	$MeOH^+$	$Me(OH)_2^0$	$MeHCO_3^+$ *	$MeSO_4^0$ *	$MeFA^0$	$Me(OH)_2FA^2-$
Cu	3,1-10 ⁷	2,5-10 ¹⁴	5,0-10 ²	2,0-10 ²	4,1-10 ⁵	4,1-10 ⁵
Pb	1,8-10 ⁶	3,2-10 ¹²	1,0-10 ³	5,5-10 ³	2,0-10 ⁵	2,0-10 ⁵
Zn	4,7-10 ⁶	4,5-10 ¹¹	1,0-10 ³	2,0-10 ²	1,3-10 ⁵	1,3-10 ⁵
Co	1,0-10 ⁴ *	—	—	2,5-10 ²	4,0-10 ⁵	4,0-10 ⁵
Ni	5,5-10 ⁴ *	5,5-10 ¹⁴ *	—	1,0-10 ²	7,0-10 ⁵	7,0-10 ⁵
Mn	3,2-10 ³ *	—	68	1,4-10 ²	9,0-10 ⁴	9,0-10 ⁴
Cd	1,0-10 ⁶ *	2,5-10 ⁹ *	1,0-10 ²	—	4,0-10 ⁴	4,0-10 ⁴

* კომპლექსების მუდმივები შერჩეულია [54]-ის მიხედვით

უმნიშვნელოვნეს ფაქტორს, რომელიც განსაზღვრავს ბუნებრივ წყლებში მიგრაციის ფორმების განაწილებას, წარმოადგენს წყლის pH. ფულვატების მდგრადობის მუდმივები pH-ის გაზრდით მატულობს. აქედან გამომდინარე, მოსალოდნელი იყო პირდაპირი კავშირის არსებობა pH სიდიდესა და მაღალ-მოლეკულურ ფრაქციაში ლითონის შემცველობას შორის. მაგრამ აღმოჩნდა პირიქით: pH-ის გაზრდით საბილენბის შემცველობა ამ ფრაქციაში შემცირდა. ერთი შეხედვით ასეთი ალოგიკური დამოკიდებულების მიზეზი ბუნებრივ წყლებში pH-ის სიდიდესა და ფულვატების კონცენტრაციას შორის არსებული უკუკავშირია (ნახ.1.2). გარდა ამისა, მდგრადობის მუდმივების ზრდა უნდა ხდებოდეს pH 3 – 6 ინტერვალში. pH \geq 7-ზე, ფულვატების დისოციაცია დამოაზრებულია, ამიტომ მდგრადობის მუდმივების გაზრდა პრაქტიკულად აღარ შეიმჩნევა. წინააღმდეგ შემთხვევაში pH-ის გაზრდისას ფულვატების კონცენტრაციის შემცირების გავლენა, მდგრადობის მუდმივის გაზრდით დაკომპენსირდებოდა. საბილენბის მაგალითზე გამოვლენილი კანონზომიერებანი საერთოა ყველა მძიმე ლითონისათვის.

პოტენციური ლიგანდების კონცენტრაციის და შესაბამისი კომპლექსების მდგრადობის მუდმივების გათვალისწინებით (ცხრ. 3.3) განგარიშებული იქნა Cu (II), Zn (II), Pb (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) და Mn (II) მიგრაციის ფორმები ბუნებრივ წყლებში [101,176] (ცხრ. 3.4). ბალანსის შედგენისას მხედველობაში ვდებულაოდით ჰიდროქსოფულვატური კომპლექსების წარმოქმნის შესაძლებლობას. ანუ სხვაანაირად რომ ვთქვათ, მიგრაციის ფორმების გათვალისას, ფულვატების და ჰიდროქსო-იონები არაკონკურენტულად განიხილვოდნენ.

ცხრილი 3.4

მძიმე ლითონების მიგრაციის ფორმები მტკნარ ზღაპირულ წყლებში

ფორმები	მტკვარი-ვარძია	მტკვარი-შიხალი	არაგვი-შესარ.	ფარავნის ტბა	ჟინვალის წყალსაც.	თბილისის ზღვა
Cu ²⁺	0,8	0,3	0,1	2,7	0,0	0,7
CuOH ⁺	15,7	10,9	7,1	25,1	0,8	14,9
Cu(OH) ₂ ⁰	54,1	75,3	82,5	38,1	90,2	72,1
CuSO ₄ ⁰	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
CuHCO ₃ ⁺	0,9	0,4	0,3	0,8	0,0	0,1
Cu(OH) ₂ FA ²⁻	28,5	13,0	10,0	33,3	9,0	12,2
Cu(OH) ₂ FA ²⁻ კესპ.	27,5	10,0	6,5	41,4	-	-
Zn ²⁺	15,0	10,6	7,8	29,6	8,0	20,8
ZnOH ⁺	34,9	50,3	54,7	34,9	58,2	65,8
Zn(OH) ₂ ⁰	3,0	4,7	8,6	1,2	8,9	4,2
ZnSO ₄ ⁰	0,3	2,1	0,0	0,6	0,2	0,6
ZnHCO ₃ ⁺	35,0	28,5	25,1	19,2	21,8	4,2
Zn(OH)FA ⁻	11,8	3,8	3,8	14,5	2,9	3,8
Zn(OH)FA ⁻ კესპ.	18,2	5,0	6,0	-	-	-
Cd ²⁺	52,7	76,7	34,5	70,0	34,6	60,4
CdOH ⁺	32,6	0,8	54,2	21,2	55,0	37,4
Cd(OH) ₂ ⁰	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,5
CdHCO ₃ ⁺	10,8	20,9	10,3	4,6	9,3	1,0
CdFA ⁰	3,9	1,5	1,0	4,2	0,9	0,7

Pb ²⁺	16,1	6,5	6,3	30,0	6,5	17,2
PbOH ⁺	6,0	11,7	18,2	17,1	18,7	20,6
Pb(OH) ₂ ⁰	20,4	14,9	49,6	9,0	47,4	20,8
PbSO ₄ ⁰	6,4	42,9	0,2	16,5	17,5	31,0
PbHCO ₃ ⁺	37,1	17,5	20,1	19,4	5,2	3,9
Pb(OH) ₂ FA ²⁻	16,7	6,5	5,6	20,0	4,7	6,5
Mn ²⁺	75,7	71,2	80,4	83,5	80,3	93,4
MnOH ⁺	0,1	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2
MnHCO ₃ ⁻	15,3	12,9	16,2	4,1	16,0	1,4
MnSO ₄ ⁰	0,7	12,2	0,1	1,1	1,6	3,7
MnFA ⁰	8,2					
Ni ²⁺	0,4	0,2	0,1	1,7	0,1	0,4
NiOH ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni(OH) ₂ ⁰	58,4	79,8	83,2	50,9	85,4	80,3
Ni(OH) ₂ FA ²⁻	41,2	20,0	16,7	47,4	14,5	19,3
Co ²⁺	69,7	68,8	89,0	65,7	86,2	81,5
CoOH ⁺	0,4	0,7	1,8	0,2	1,7	0,6
CoSO ₄ ⁰	1,4	21,4	0,1	1,3	1,2	6,5
CoFA ⁰	28,5	9,1	9,1	32,8	8,7	11,4

როგორც მონაცემებიდან ჩანს (ცხრ. 3.4) Mn (71–80 %), Cd (37–77 %) და Co (55–89 %) ბუნებრივ წყლებში ძირითადად ჰიდრატირებული იონების სახით იმყოფებიან. $Mn(OH)_2^0$ ფორმის სახით არიან წარმოდგენილი Cu (28–83 %), Ni (40–80 %) და Pb (8–50 %).

მეტალფულვატური $[MeFA^0]$ კომპლექსების ფორმით არსებობენ Co (9–44%), Cd (1–7 %) და Mn (3–15 %), ხოლო ჰიდროქსოფულვატური $[Me(OH)_2FA^{2-}]$ კომპლექსების სახით არიან წარმოდგენილი Cu (13–44 %), Pb (18–37 %) და Ni (17–58%).

გათვლის და ექსპერიმენტული მონაცემები მოლექტურ-მასური განაწილების შესახებ, კარგად შეესაბამებიან ერთმანეთს, რეალურად ასახავენ ფორმებს შორის არსებულ თანაფარდობას, რაც მათი პროგნოზირების საშუალებას იძლევა.