УДК 547.992.2

DOI: 10.15372/KhUR2023493

EDN: DRFIJA

Физико-химические исследования гуминовых, гиматомелановых и фульвокислот бурых углей

К. С. ВОТОЛИН, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, К. М. ШПАКОДРАЕВ, Н. В. МАЛЫШЕНКО, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: votolin_ks@mail.ru

Аннотация

Разработана и апробирована на бурых углях Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов методика получения гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГмК) и фульвокислот (ФК), которая позволяет достичь их высокого выхода. Наибольший выход гуминовых веществ достигнут для естественно окисленного бурого угля Тисульского месторождения: ГК – 60.9 %, ГмК – 11.3 %, ФК – 9.6 %. Изучен состав нативных бурых углей и полученных из них ГК, ГмК и ФК с использованием методов технического и элементного анализа, ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектроскопии. Установлено, что химический и структурно-групповой состав ГК, ГмК и ФК имеет значимые различия. Образцы ГмК и ФК характеризуются относительно высоким содержанием кислородсодержащих алифатических групп с преобладанием карбоновых кислот и сложных эфиров по сравнению с ГК. Для ГК характерно более высокое содержание углерода, водорода и ароматических фрагментов. Образцы ГмК и ФК имеют схожий элементный и структурно-групповой состав, однако у ГмК выше содержание углерода и ароматических фрагментов.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые вещества, гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, фульвокислоты, спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Для гуминовых веществ (ГВ) характерен сложный многокомпонентный состав, определяющий наличие у них разнообразных свойств, востребованных в промышленности и сельском хозяйстве. Наибольшее распространение ГВ нашли в качестве эффективных стимуляторов роста растений, мировой объем потребления которых ежегодно увеличивается более чем на 10 % [1].

Состав и свойства ГВ в значительной степени зависят от вида и характеристик исходного сырья (почва, природная вода, торф, бурый уголь). Это определяет необходимость изучения ГВ из каждого сырьевого источника в отдельности. Наиболее исследованы ГВ почв [2–5], служащие маркером для оценки качества и состояния почвы и биоценоза в целом. Гуминовые вещества из бурых углей – перспективной и огромной по запасам сырьевой базы – требуют более глубокого изучения.

Важной задачей является поиск новых направлений использования и повышение эффективности ГВ. Этого можно достичь разделением ГВ на более узкие фракции с последующим изучением их состава и определением перспективных направлений использования, учитывая индивидуальные особенности химического, структурно-группового состава и других характеристик каждой фракции.

Согласно принятой классификации [6] ГВ по растворимости в щелочах, кислотах и спиртах делятся на три основные фракции:

– гуминовые кислоты (ГК) – фракция, растворимая в щелочах и не растворимая в кислотах (при pH < 2);

© Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Шпакодраев К. М., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р., 2023

– фульвокислоты (ФК) – фракция, растворимая в щелочах и кислотах;

– гиматомелановые кислоты (ГмК) – растворимая в этаноле часть ГК.

Наиболее изучена и освоена фракция ГК. Например, в серии работ с использованием комплекса современных методов исследования (ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия) установлена связь состава ГК, биологической активности по отношению к растениям [7–9] и сорбционной емкости [10–12] по отношению к катионам меди, кобальта, марганца и цинка.

На примере ГК и ФК из бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов выявлено [13–15], что химический и структурно-групповой состав данных фракций ГВ имеет значимые различия. Они проявляют сопоставимо высокую стимулирующую активность по отношению к семенам пшеницы, но при различных концентрациях водных растворов натриевых солей [16]: для ГК эффективная концентрация 0.005 мас. %, для ФК – значительно ниже и составляет 0.00025 мас. %. Это свидетельствует о специфичности состава и свойств отдельных фракций ГВ и о необходимости дальнейших исследований.

Существует несколько разновидностей методик выделения и фракционирования ГВ, в основном различающихся способом выделения ФК из водного солянокислого раствора. Это методики И. В. Тюрина (углекисло-аммонийный метод) [17]; В. В. Пономаревой [18]; Форсита (пропускание раствора ФК через активированный уголь с последующим элюированием) [19]; С. С. Драгунова (разделение ФК на 13 узких фракций путем использования широкого набора растворителей) [20]; А. А. Юхнина и Д. С. Орлова [21]; методика Международного гуминового общества (International Humic Substances Society, IHSS) – выделение ФК с использованием смолы XAD-8 [22, 23]. Указанные методики хорошо себя зарекомендовали для аналитических целей, но требуют широкого набора реагентов, сложны в освоении и масштабировании до промышленных объемов. Отличие разрабатываемой и апробируемой методики заключается в ориентации на дальнейшее масштабирование путем использования стандартного аппаратного оформления и комбинирования доступных реагентов: гидроксид натрия, соляная кислота (для осаждения ГК), *н*-бутанол (для выделения ФК), этанол (для выделения ГмК).

Таким образом, разработка методик выделения, изучение структурно-группового состава фракций ГК, ФК и ГмК, связи “структура – свойства” гуминовых веществ буроугольного происхождения необходимы как для накопления знаний о ГВ, так и определения перспективных направлений использования в различных отраслях промышленности с учетом индивидуальных особенностей химического и структурно-группового состава.

Цель данной работы заключалась в разработке и апробации методики выделения ГК, ГмК и ФК из бурых углей и исследовании особенностей их химического и структурно-группового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для исследования был выбран бурый уголь Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС) марки 2Б [24], его естественно-окисленная форма (БУТСО), и бурые угли с различных участков Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ 30 и БУТ 31), относящиеся к марке 1Б [24].

Методика выделения гуминовых, гиматомелановых и фульвокислот

Гуминовые вещества (ГК, ГмК и ФК) извлекали из 1 г навески бурого угля (помол менее 200 мкм) 1 % водным раствором NaOH (100 мл) в течение 2 ч при 98 °С. Из полученной суспензии отделяли фильтрованием остаточный непрореагировавший уголь. Долее полученный раствор подкисляли HCl до pH 1–2, выпавший осадок ГК отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали (рис. 1). Для получения фракции ГмК порошок ГК подвергали экстракции по методу Грефе. Параметры проводимого процесса: экстрагент – этанол (96 %), объем 300 мл; навеска ГК 10 г; температура 80±5 °С; продолжительность экстракции 8 ч. В результате проводимого процесса этанолом в раствор были экстрагированы ГмК, после отгона этанола был получен порошок ГмК, который направляли на исследование (см. рис. 1).

Водный солянокислый раствор, содержащий ФК, полученный при осаждении ГК, переливали в стеклянную колбу объемом 1000 мл и приливали 100 мл *н*-бутанола. Колбу с раствором переносили на водяную баню, нагретую до 70–80 °С, где он подогревался до 70 °С в течение 30 мин при постоянном перемешивании. Далее

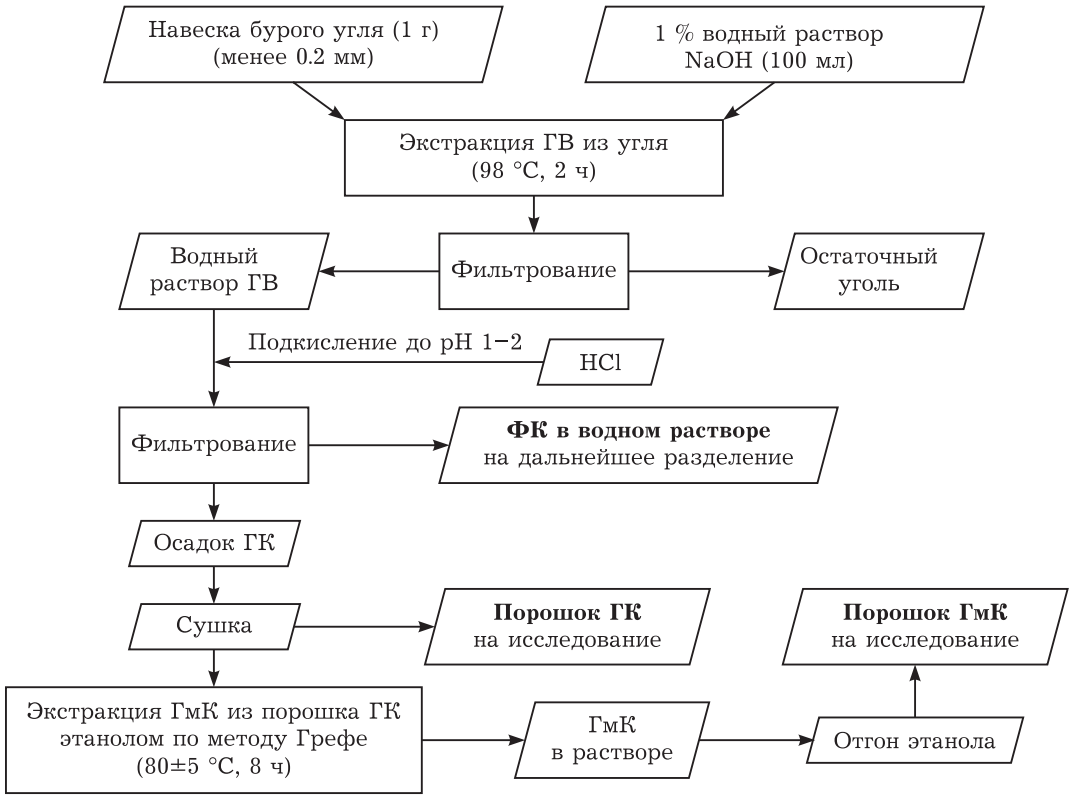

Рис. 1. Схема выделения гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГмК) и фульвокислот (ФК) (начало).

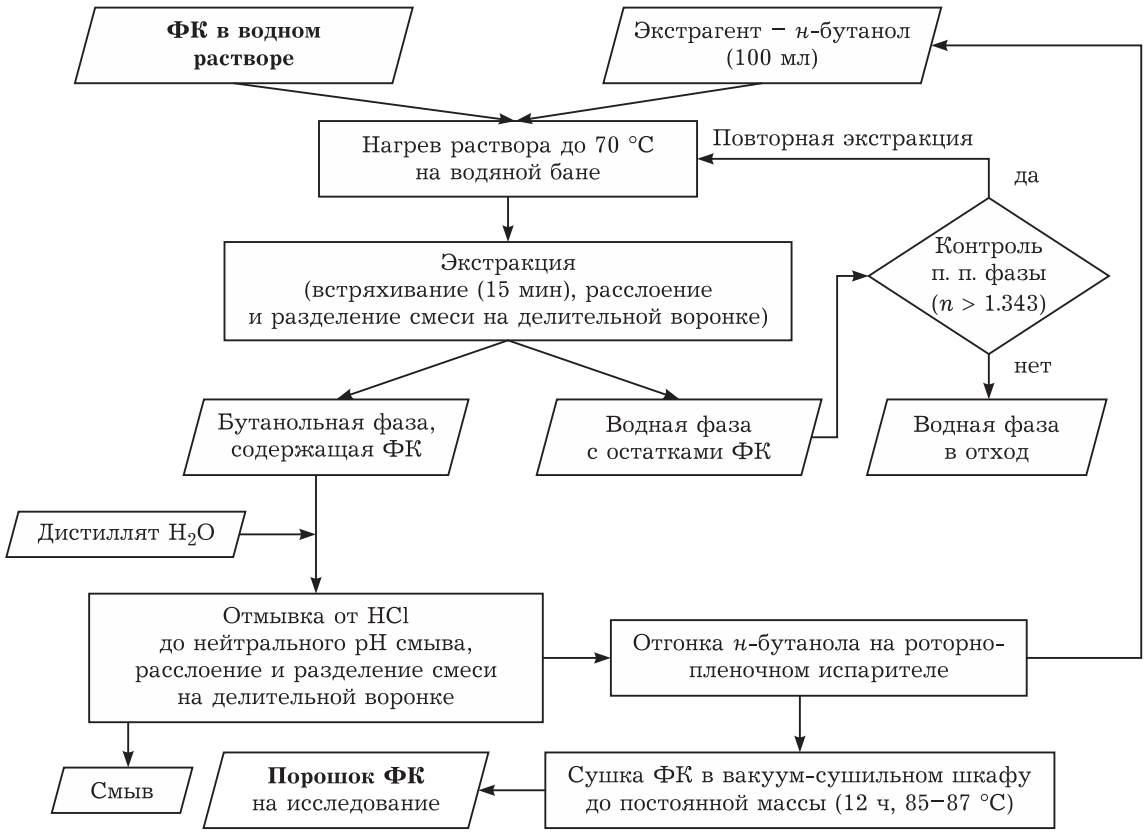

Рис. 2. Схема выделения гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГмК) и фульвокислот (ФК) (окончание).

раствор переливали в делительную воронку. Делительную воронку встряхивали в течение 15 мин, после чего ее закрепляли на штативе в вертикальном положении и дожидались расслоения на водную и органическую (*н*-бутанольную) фазы. При этом ФК из водной кислой фазы экстрагировались в бутанольную фазу. Водную фазу, возможно содержащую неизвлеченные остатки ФК, сливали в отдельную стеклянную колбу объемом 1000 мл, в которую доливали 100 мл *н*-бутанола и далее проводили повторную экстракцию ФК с целью более полного их извлечения. О завершении процесса экстракции судили по достижению постоянства показателя преломления водной фазы на значении n = 1.343 при 20 °C (n дистиллированной воды – 1.333, *н*-бутанола – 1.399). Показатель преломления контролировался на рефрактометре ИРФ-454 (Россия). Отделенную фазу, содержащую ФК, переносили в делительную воронку и отмывали водой (дистиллят) от избытка HCl до нейтрального pH смыва. Затем раствор ФК в *н*-бутаноле помещали в роторно-пленочный испаритель для отгонки *н*-бутанола. Сконцентрированные таким образом ФК затем переносили в вакуумный сушильный шкаф, где они сушились до постоянной массы (12 ч, 85–87 °C, средний вакуум – 3.0 Па) (рис. 2). Полученный порошок ФК далее использовали для исследования.

Методы исследования

Регистрация ИК-спектров проводилась в сухом KBr с помощью ИК-Фурье спектрофотометра “ИНФРАЛЮМ ФТ-801” (Россия) в диапазоне 4000–500 $см^{-1}$ при разрешении 4 $см^{-1}$ с накоплением 64 сканов. Соотношение KBr/образец = 200 : 1. Интерпретация спектров проводилась согласно литературным данным [25, 26].

Спектры ^{13}C ЯМР (CPMAS) высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB (Германия) при частоте 75 МГц, частота вращения образца 5 кГц. Использовалась методика кросс-поляризации с вращением под “магическим” углом (CPMAS). Химические сдвиги указаны относительно тетраметилсилана. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала ±0.3 %.

По результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии рассчитывались структурно-групповые параметры образцов ГК по приведенным формулам [27, 28]:

1) степень ароматичности

$$f_a = C_{Ar-O} + C_{Ar}$$

2) гидрофильность/гидрофобность

$$f_{h/h} = (C{=}O + COOH + C_{Ar-O} + C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O})/(C_{Ar} + C_{Alk})$$

3) ароматичность/алифатичность

$$f_{a/al} = (C_{Ar-O} + C_{Ar})/(C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk})$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные технического и элементного анализа исходного угля, ГК, ГмК и ФК.

Содержание углерода на daf угля понижается в ряду: ГмК (55.6–64.2 %) > ГК (53.2–61.6 %) > ФК (40.6–50.0 %). Содержание водорода на daf угля понижается в ряду: ГК (5.1–10.5 %) > ФК (4.8–6.0 %) > ГмК (4.1 % для всех образцов). Содержание на daf угля кислорода, азота и серы (по разности) снижается в ряду: ФК (44.6–54.2 %) > ГмК (31.7–40.3 %) > ГК (29.8–38.6 %). В целом результаты элементного анализа показали, что для буроугольных ГК и ГмК характерно более высокое содержание углерода при сниженном содержании кислорода, азота и серы (по разности) в сравнении с ФК.

Выход ГК, ФК и ГмК из бурых углей по приведенным методикам (см. рис. 1 и 2) представлен в табл. 2. Методики позволяют добиться высокого выхода ГК, ГмК и ФК из бурого угля. Наибольший выход ГК, ГмК и ФК на daf угля характерен для естественно окисленного в пласте бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО): ГК – 60.9 %, ГмК – 11.3 %, ФК – 9.6 %.

ИК-спектры поглощения бурых углей, ГК, ФК и ГмК (рис. 3–6) характерны схожим набором полос поглощения (п. п.) в интервалах:

3500–3400 $см^{-1}$ – валентные колебания групп O–H, связанных водородной связью;

2920–2960 и 2870–2850 $см^{-1}$ – валентные колебания групп CH_3 и CH_2;

1700–1740 $см^{-1}$ – валентные колебания C=O карбоновых кислот;

1620–1630 $см^{-1}$ – колебания ароматических C=C связей и C=C связей, образующих линейную систему полисопряжения;

1240–1260 $см^{-1}$ – валентные колебания C–O связи карбоновых кислот, сложных эфиров и O–H связи фенолов;

1100–1040 $см^{-1}$ – колебания C–O спиртов, эфиров;

800–900 $см^{-1}$ – замещенные ароматические структуры;

700–750 $см^{-1}$ – скелетные колебания алкановых цепочек C_4 и более.

ТАБЛИЦА 1

Технический и элементный анализ образцов исходного угля, гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГмК) и фульвокислот (ФК), %

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$
			БУТС			
Уголь	8.3	10.3	48.3	61.4	5.1	33.5
ГК	6.1	1.1	–	56.3	5.1	38.6
ГмК	–	7.4	–	55.6	4.1	40.3
ФК	1.5	12.4	–	43.2	6.0	50.8
			БУТСО			
Уголь	10.0	43.5	80.3	69.3	6.0	24.7
ГК	10.6	10.9	–	59.7	6.2	34.1
ГмК	–	2.8	–	64.2	4.1	31.7
ФК	1.9	6.6	–	40.6	5.2	54.2
			БУТ 30			
Уголь	21.5	26.7	71.5	66.7	8.5	24.8
ГК	0.6	20.5	–	61.6	8.6	29.8
ГмК	–	0.2	–	64.0	4.1	31.9
ФК	1.4	3.4	–	48.0	4.8	47.2
			БУТ 31			
Уголь	9.1	21.5	64.4	63.7	5.9	30.4
ГК	0.7	13.4	–	53.2	10.5	36.3
ГмК	–	2.0	–	63.0	4.1	32.9
ФК	1.3	4.0	–	50.0	5.4	44.6

Примечания: 1. daf – сухое беззольное состояние образца; W^a – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917-2008; A^d – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022-95; V^{daf} – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382-2001; C^{daf}, H^{daf} – содержание углерода и водорода соответственно по ГОСТ 2408.1-95; $(O + N + S)^{daf}$ – содержание кислорода, азота и серы по разности. 2. Сходимость и воспроизводимость результатов находится в рамках указанных методов ГОСТ. 3. Прочерк – не определяли.

ТАБЛИЦА 2

Выход гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГмК) и фульвокислот (ФК) из бурых углей (% на daf угля)

Образец бурого угля	Выход ГК	Выход ГмК	Выход ФК
БУТС	22.1	2.3	<0.1
БУТСО	60.9	11.3	9.6
БУТ 30	38.0	8.2	2.3
БУТ 31	38.5	10.0	4.4

Примечание. daf – сухое беззольное состояние образца. Относительная погрешность измерений не более 10 %.

Наличие ароматических структур подтверждается п. п. в области 1460 $см^{-1}$, которая может перекрываться п. п. деформационных колебаний CH_2-группы. Полоса поглощения при частоте 2360 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии азотсодержащих соединений в ГК и угле БУТСО. В ИК-спектрах ГмК и ФК из угля БУТСО пик при частоте 2360 $см^{-1}$ не обнаружен.

ИК-спектры ГК, ГмК и ФК отличаются от спектров исходных углей более интенсивными п. п. в области 1710–1740 и 1240–1260 $см^{-1}$ (см. рис. 3–6).

Спектры ГмК и ФК имеют схожий профиль и отличаются от спектров ГК более выраженными п. п. в области 1700–1740 и 1240–1260 $см^{-1}$ при сниженной интенсивности п. п. в области 1620–1630 и 1100–1040 $см^{-1}$.

Результаты ИК-спектроскопии (см. рис. 3–6) свидетельствуют о преимущественно алифатическом строении ГмК и ФК (2960 и 2870 $см^{-1}$) и высоком содержании карбоновых кислот и сложных эфиров (1730 и 1240 $см^{-1}$). Гуминовые кислоты характеризуются наличием как алифатических (2960 и 2870 $см^{-1}$), так и ароматических фрагментов (1630 и 1460 $см^{-1}$) с высоким содержанием связанных ОН-групп (3440 $см^{-1}$), карбоновых кислот, сложных эфиров (1710 $см^{-1}$), спиртов и простых эфиров (1030 $см^{-1}$). Профиль спектров для ГмК и ФК более однороден в сравнении с профилем спектров ГК . Это может свидетельствовать о большей однородно-

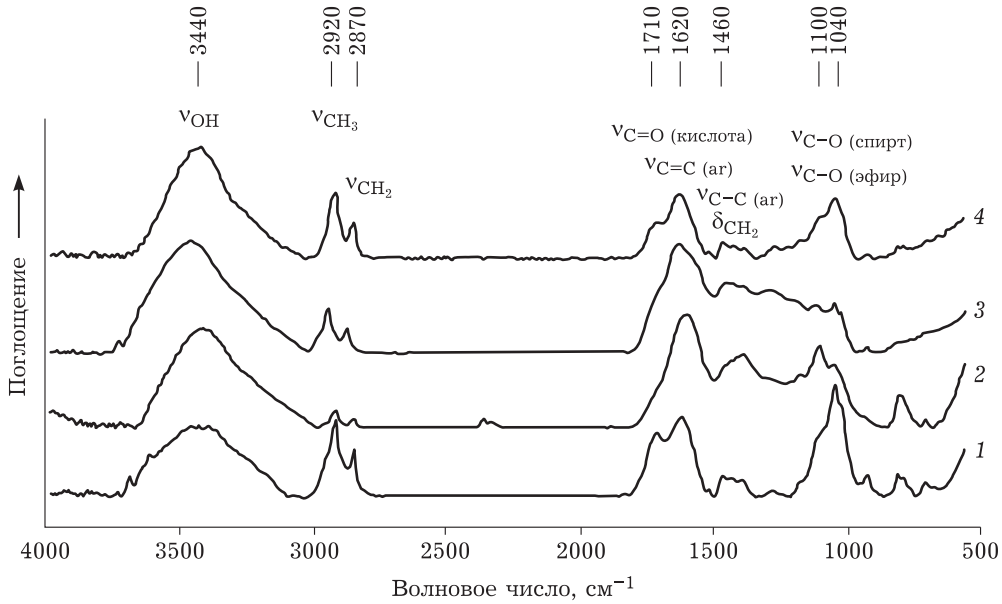

Рис. 3. ИК-спектры поглощения бурых углей: *1* – БУТ 30; *2* – БУТСО; *3* – БУТС; *4* – БУТ 31.

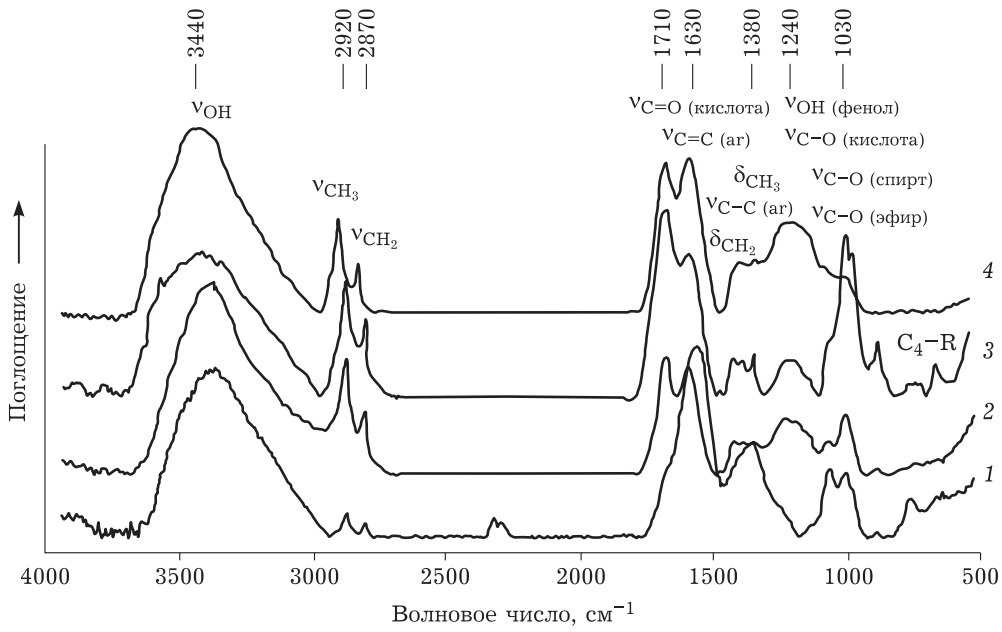

Рис. 4. ИК-спектры поглощения гуминовых кислот: *1* – БУТСО; *2* – БУТ 31; *3* – БУТ 30; *4* – БУТС.

сти структурно-группового состава ГмК и ФК (при сравнении с ГК) во взятом ряде углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов.

В табл. 3 приведены данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CPMAS) исследуемых образцов углей и выделенных из них ГК, ГмК и ФК.

Среднее значение параметра f_a (степень ароматичности) снижается в ряду (см. табл. 3): ГК (33.7–34.5–39.9–57.8) > ГмК (22.8–22.9–25.2–31.2) > ФК (19.6–19.9–20.6–22.2). В таком же порядке снижается среднее значение параметра $f_{a/al}$ (ароматичность/алифатичность). Данные особенности в структурно-групповом составе фракций ГВ свойственны всему исследуемому ряду углей (рис. 7).

Среднее значение параметра $f_{h/h}$ (гидрофильность/гидрофобность) для исследуемых ГВ снижается в ряду (см. табл. 3): ФК (0.84–0.78–0.77–0.71) > ГмК (0.94–0.66–0.66–0.63) > ГК (0.69–0.58–0.54–0.36).

Образцы ГмК и ФК по результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии имеют общие характерные чер-

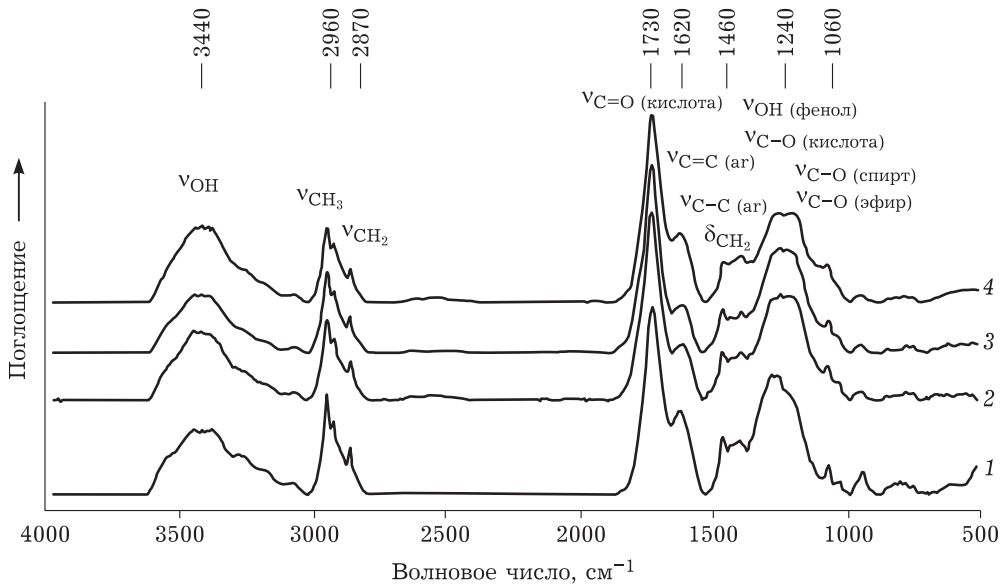

Рис. 5. ИК-спектры поглощения фульвокислот: *1* – БУТСО; *2* – БУТ 31; *3* – БУТ 30; *4* – БУТС.

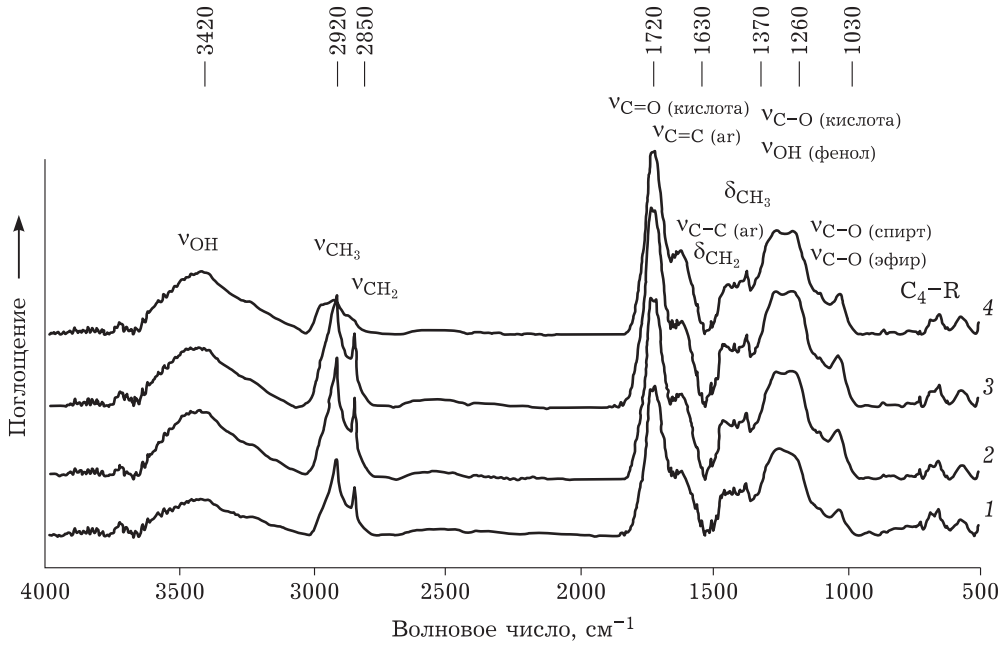

Рис. 6. ИК-спектры поглощения гиматомелановых кислот: *1* – БУТСО; *2* – БУТ 31; *3* – БУТ 30; *4* – БУТС.

ты. При этом большинство образцов ФК характеризуется более высоким значением параметра $f_{h/h}$ по сравнению с ГмК. Это согласуется с результатами элементного анализа, показавшими более высокое содержание кислорода, азота и серы (по разности) у ФК.

В целом, согласно результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CPMAS), для ГмК и ФК характерно сниженное значение вычисляемых параметров f_a и $f_{a/al}$ и повышенное значение параметра $f_{h/h}$ в сравнении с ГК и исходным углем. Данные выводы согласуются с результатами ИК-Фурье спектроскопии.

Учитывая высокую сельскохозяйственную перспективность буроугольных ГВ, актуальным является сравнение их состава с ГВ почв. Авторы обзора [29] установили средние значения элементного состава ГК и ФК более четырехсот образцов различного сырья, в том числе почвы. Средние содержания углерода и водорода для

ТАБЛИЦА 3

Значения интегральных интенсивностей спектральных областей в ^{13}C ЯМР-спектрах образцов углей, ГК, ГмК и ФК (%) и рассчитанных структурных параметров

Образец	Химический сдвиг, м. д.							Структурный параметр		
	220–187	187–165	165–145	145–108	108–90	90–48	48–5			
	C=O	COOH(R)	C_{Ar-O}	C_{Ar}	$C_{O-Alk-O}$	C_{Alk-O}	C_{Alk}	f_a	$f_{a/al}$	$f_{h/h}$
					БУТС					
Уголь	0.4	3.2	7.0	54.9	3.3	10.1	21.1	61.9	1.79	0.32
ГК	1.0	8.2	6.7	51.1	3.4	7.3	22.4	57.8	1.75	0.36
ГмК	7.5	9.1	7.9	23.3	4.5	19.5	28.3	31.2	0.60	0.94
ФК	4.7	10.0	5.6	14.3	4.5	20.8	40.1	19.9	0.30	0.84
					БУТСО					
Уголь	2.6	6.0	8.9	31.9	5.4	12.7	30.3	40.8	0.84	0.57
ГК	3.5	7.4	8.2	31.7	6.3	14.8	26.8	39.9	0.83	0.69
ГмК	5.7	8.5	6.3	18.9	3.9	14.4	42.3	25.2	0.42	0.63
ФК	5.0	8.6	5.6	16.6	3.5	18.7	42.0	22.2	0.35	0.71
					БУТ 30					
Уголь	1.3	3.9	6.3	20.4	2.4	12.1	53.7	26.7	0.39	0.35
ГК	1.5	6.4	8.5	26	5.2	15.2	37.3	34.5	0.60	0.58
ГмК	4.9	7.3	5.8	17.0	3.8	17.9	43.3	22.8	0.35	0.66
ФК	4.2	8.6	5.7	13.9	3.8	21.2	42.6	19.6	0.29	0.77
					БУТ 31					
Уголь	1.2	3.4	6.6	24.6	5.5	12.1	38.3	31.2	0.49	0.59
ГК	2.4	7.6	8.5	25.2	4.2	15.2	39.9	33.7	0.60	0.54
ГмК	5.1	7.3	5.7	17.2	3.9	17.9	43.1	22.9	0.35	0.66
ФК	4.1	9.4	5.9	14.7	3.8	21.2	41.5	20.6	0.31	0.78

Примечание. C=O – атомы углерода кетонных и хинонных групп; COOH(R) – атомы углерода карбоксильных и сложноэфирных групп и их производных; C_{Ar-O} – ароматические атомы углерода, связанные с кислородом; C_{Ar} – ароматические атомы углерода; $C_{O-Alk-O}$ – ацетальные атомы углерода, связанные простыми связями с двумя атомами кислорода; C_{Alk-O} – алифатические атомы углерода, связанные простой связью с гетероатомом (кислородом); C_{Alk} – алифатические атомы углерода. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала ±0.3 %.

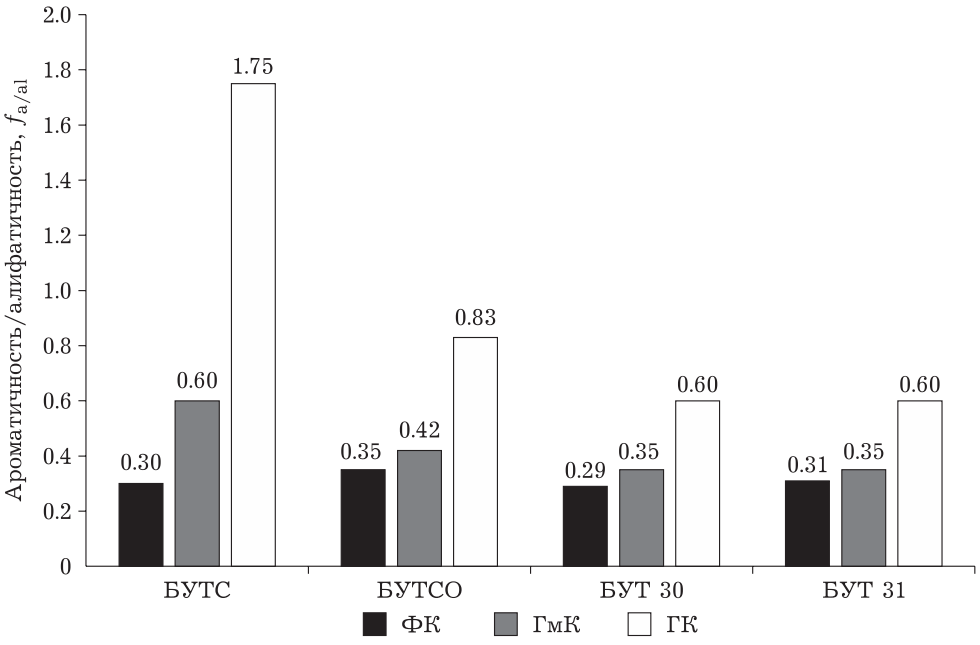

Рис. 7. Значение параметра $f_{a/al}$ (ароматичность/алифатичность) для гуминовых (ГК), гиматомелановых (ГмК) и фульвокислот (ФК) для образцов бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейнов.

ГК и ФК почвы ниже, чем у исследуемых в данной работе буроугольных кислот. Суммарное содержание кислорода, азота и серы для ГК и ФК почв выше, чем у кислот из бурого угля.

ИК-спектры ГК и ФК стандартных образцов почвы (Elliott Soil) Международного гуминового общества (IHSS) и спектры исследуемых буроугольных кислот имеют схожий набор п. п. [30]. Сравнение интегральных интенсивностей спектральных областей в ^{13}C ЯМР-спектрах ГК и ФК почвы (Elliott Soil) и спектрах исследуемых буроугольных кислот (см. табл. 3) показало сопоставимые значения [30]. Однако можно отметить, что у ГК и ФК бурых углей снижено содержание атомов углерода карбоксильных и сложноэфирных групп и их производных (COOH(R)) при повышенном содержании алифатических атомов углерода ($C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk}$) в сравнении с кислотами почв. В целом элементный и структурно-групповой состав ГК и ФК почв и бурых углей имеет общие характерные черты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Апробирована методика фракционирования ГВ, которая позволяет достичь высокого выхода ГК, ГмК и ФК из бурого угля. Наибольший выход ГК, ГмК и ФК на daf угля характерен для естественно окисленного бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО): ГК – 60.9 %, ГмК – 11.3 %, ФК – 9.6 %.

По результатам элементного анализа, ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что ГмК и ФК характеризуются относительно высоким содержанием кислородсодержащих алифатических групп с преобладанием карбоновых кислот и сложных эфиров по сравнению с ГК. Для ГК характерно более высокое содержание углерода, водорода и ароматических фрагментов. Образцы ГмК и ФК имеют схожий элементный и структурно-групповой состав, однако у ГмК выше содержание углерода и ароматических фрагментов.

Таким образом, в результате щелочной экстракции и осаждения соляной кислотой в осадок выпадают фрагменты органической массы угля (ОМУ), содержащие больше ароматических групп, – гуминовые кислоты (ГК), а в водном солянокислом растворе преимущественно остаются фрагменты ОМУ, содержащие больше алифатических и гидрофильных групп, – фульвокислоты (ФК). Дальнейшая экстракция ГК этанолом позволяет выделить растворимую в спирте часть ГК – гуматомелановые кислоты (ГмК), характерной чертой которых является присутствие в составе большего количества алифатических гидрофильных групп в сравнении с исходными ГК.

Различия химического и структурно-группового состава ГК, ГмК и ФК из бурых углей могут влиять на практически значимые свойства данных кислот (стимулирующая активность, сорбционная емкость и селективность), что свидетельствует о необходимости дальнейшего изучения состава и свойств последних.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500124-2) на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Humic Acid – Global Strategic Business Report. Global Industry Analysts, Inc., 2023. 179 p.
2 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
3 Кононова М. М. Органическое вещество почв. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
4 Куликова Н. А., Перминова И. В., Кудрявцев А. В. Сравнительная характеристика молекулярно-массового распределения водорастворимых гуминовых веществ, гуминовых и фульвокислот дерново-подзолистых почв // Вестн. Московского ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2010. № 4. С. 20–23.
5 Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances // Soil Sci. 2001. Vol. 166, No. 11. P. 810–832.
6 Орлов Д. С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
7 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андроханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей России и Монголии // Химия твердого топлива. 2019. № 3. С. 19–25.
8 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андроханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Исследование биологической активности гуминовых веществ для создания препаратов против опустынивания // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 2. С. 155–163.
9 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Шпакодраев К. М., Исмагилов З. Р. Исследование зависимости биологической активности от структурных параметров нативных и модифицированных буроугольных гуминовых кислот // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 2. С. 152–158.
10 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов меди нативными и модифицированными гуминовыми кислотами // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. Р. 399–403.
11 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов металлов бурыми углями и гуминовыми кислотами // Кокс и химия. 2020. № 3. С. 40–47.
12 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Брюховецкая Л. В., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов ко-

бальта гуминовыми кислотами // Кокс и химия. 2018. № 7. С. 35–38.
13 Малышенко Н. В., Жеребцов С. И., Вотолин К. С., Захаров Н. С., Шпакодраев К. М., Исмагилов З. Р. Спектральные исследования гуминовых и фульвокислот бурых углей // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 5. С. 526–533.
14 Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Шпакодраев К. М., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р. Сравнительное исследование состава гуминовых и фульвокислот бурых углей // Кокс и химия. 2022. № 5. С. 33–41.
15 Вотолин К. С., Ефимова О. С., Жеребцов С. И., Шпакодраев К. М., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р. Исследование фульвокислот бурых углей методом динамического рассеяния света // Кокс и химия. 2022. № 9. С. 2–9.
16 Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Шпакодраев К. М., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность фульвокислот бурых углей // Химия твердого топлива. 2022. № 6. С. 10–17.
17 Тюрин И. В. К методике анализа для сравнительного изучения почвенного перегноя или гумуса // Труды Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева. 1951. Т. 38. С. 5–21.
18 Пономарева В. В. К методике изучения гумуса по схеме Тюрина // Почвоведение. 1957. № 8. С. 66–74.
19 Forthyth W. G. C. Studies on the more soluble complexes of soil organic matter // Biochem. J. 1947. Vol. 41, No. 2. P. 45–53.
20 Драгунов С. С., Мурзаков Б. Г. Гетерогенность фульвокислот обыкновенного чернозема // Почвоведение. 1970. № 3. С. 115–121.
21 Юхнин А. А., Орлов Д. С. Фракционирование фульвокислот на угле // Научные доклады высшей школы. Биологические науки. 1972. № 5. С. 138–141.
22 Thurman E. M., Malcolm R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances // Environ. Sci. Technol. 1981. Vol. 15, No. 4. P. 463–466.
23 Swift K. H. Organic matter characterization // Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods. / D. L. Sparks, *et al.* (Eds.). SSSA Book Series. No. 5. 1996. P. 1011–1069.
24 ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. М.: Стандартинформ, 2014. 19 с.
25 Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
26 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
27 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
28 Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 947–959.
29 Rice J. A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // Org. Geochem. 1991. Vol. 17, No. 5. P. 635–648.
30 International Humic Substances Society [Электронный ресурс]. URL: https://humic-substances.org/ (дата обращения: 11.08.2023)