

УДК 662.73+547.992.2+544.723

Н. В. Малышенко, Е. А. Демина, С. И. Жеребцов, О. В. Смотрина, З. Р. Исмагилов

## СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТИВНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

### Введение

Гуминовые кислоты (ГК) относятся к сложным природным соединениям и представляют собой группу естественных аморфных высокомолекулярных органических кислот, схожих по своему строению, но имеющих отличия в зависимости от типа исходного (материнского вещества) [1-3]. Реакционная способность гуминовых кислот определяется наличием различных по своей природе функциональных групп, зависит от степени ароматичности и конденсированности. Одно из основных направлений использования гуминовых кислот – применение их в качестве сорбентов [4,5]. В работах [6-12] исследована сорбция катионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов гуминовыми веществами, выделенными из бурых углей и торфов. При сорбции катионов металлов гуминовыми кислотами возможны следующие механизмы: ионный обмен; комплексообразование с электронодонорными функциональными группами; комплексообразование с образованием связи  $\text{Me}^{z+}$  – ГК за счет наличия на поверхности свободных p-электронов; реакции восстановления катионов металлов до элементной формы. Существует предположение, что катионы металлов взаимодействуют с гуминовыми кислотами по первому и второму механизму [13-15]. Помимо реакций ионного обмена за счет водорода карбоксильных групп и фенольных гидроксильных, при которых образуются растворимые и нерастворимые гуматы металлов, возможно одновременное протекание реакций, ведущих к образованию комплексных соединений [13-15].

По своим ионообменным свойствам гуминовые кислоты близки к слабокислотным катионитам. Сорбционные свойства гуминовых кислот, обусловленные наличием ионообменных карбоксильных групп и фенольных гидроксильных, зависят от pH среды и природы ГК. Наличие в структуре гуминовых кислот таких электронодонорных функциональных групп как  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}-\text{OH}$ ,  $\text{Ar}-\text{OH}$ ,  $=\text{N}-\text{H}$ ,  $\equiv\text{N}$  и др. в различных сочетаниях и свободных орбиталей у сорбируемых катионов металлов должны способствовать образованию комплексных соединений в процессе сорбции. Способность гуминовых кислот к ионному обмену и комплексообразованию создает широкие перспективы для разделения и извлечения катионов металлов из различных сред, очистки сточных вод.

Сложность строения и нерегулярная структура этих природных соединений являются причиной неоднозначной интерпретации при изучении свойств гуминовых кислот, что вызывает в свою очередь определенные трудности для разработки новых и совершенствования существующих методов их использования. Установление связи между составом, строением и свойствами является актуальной задачей, так как это позволит установить механизм поведения гуминовых кислот в природных и технологических процессах, что приведет, в свою очередь, к более рациональному их применению. Химическое модифицирование может изменить функциональный состав гуминовых кислот и, следовательно, изменить сорбционные характеристики ГК.

В данной работе проведено исследование вли-

Таблица 1. Технический и элементный анализ исследуемых образцов, %

Образец	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>daf</sup>	(HA) <sub>t</sub> <sup>daf</sup> (HumNa)	(HA) <sub>t</sub> <sup>daf</sup> (HumK)
БУТС	8,04	6,11	48,14	64,34	4,69	20,02	1,43	0,06	21,33	26,88
БУТСО	13,5	46,64	90,84	55,08	2,66	35,21	0,77	0,01	60,91	67,98
ГК БУТС HumK	4,97	4,01	-	60,84	4,18	21,90	1,14	0,20	-	-
ГК БУТС HumNa	4,92	9,16	-	59,05	4,88	12,48	0,53	0,18	-	-
ГК БУТСО HumK	4,58	17,01	-	46,15	3,21	29,46	1,29	0,21	-	-
ГК БУТСО HumNa	6,99	15,15	-	61,58	5,35	19,43	0,70	0,24	-	-

daf – сухое беззольное состояние образца; W<sup>a</sup> – влага аналитическая; A<sup>d</sup> – зольность сухого образца; V<sup>daf</sup> – выход летучих веществ; C<sup>daf</sup>, H<sup>daf</sup>, O<sup>daf</sup>, N<sup>daf</sup>, S<sup>daf</sup> – содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы на сухое беззольное состояние; (HA)<sub>t</sub><sup>daf</sup> – выход гуминовых кислот

яния модифицирования перекисью водорода на функциональный состав и сорбционную способность гуминовых кислот, выделенных из бурых углей.

#### Экспериментальная часть

Для получения гуминовых кислот использовали образцы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС) и его окисленной в пласте формы (БУТСО). Гуминовые кислоты выделяли из угля по методике [16]. Согласно литературным данным [17,18], элементный состав ГК зависит не только от источника гуминовых кислот, но и от способа их выделения. Поэтому использовали наиболее распространенный метод – обработку бурых углей проводили натриевой и калиевой щелочью и получали растворы гуматов калия (HumK) и натрия (HumNa). Для получения гуминовых кислот к растворам гуматов натрия и калия приливали 10% раствор соляной кислоты. Выпавшие осадки фильтровали, промывали до pH дистиллированной воды и сушили при 70°C. Характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Из окисленного в пласте угля выход гуминовых кислот выше в 2-2,5 раза, чем выход из бурого угля. Следует отметить, выход ГК из гуматов калия превышает выход из гуматов натрия как для угля БУТСО, так и для угля БУТС. Уголь БУТСО также отличается от угля БУТС меньшим атомным отношением Н/С (0,6 и 0,9 соответственно), что свидетельствует о более высокой степени ароматичности. В целом, эта тенденция сохраняется для гуминовых кислот, выделенных из этих углей. Модифицирование гуминовых кислот проводилось добавлением различного количества перекиси водорода (концентрация 32,5%) к растворам гуматов калия и гуматов натрия при перемешивании в течение заданного времени и дальнейшим осаждением соляной кислотой. Осадки фильтровали, промывали, высушивали при температуре 70°C до постоянного веса.

Для определения сорбционной способности исследуемых образцов брали навески ГК в 1г, помещали в конические колбы с притертыми пробками, заливали водным раствором нитрата цинка ( $V = 25$  мл,  $C = 0,1$  моль/л,  $pH = 4,96$ ) и оставляли до установления равновесия в течение 3-х суток при  $t=25^\circ\text{C}$ . Растворы отфильтровывали, осадки промывали небольшим количеством воды, сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 40°C в течение 5-6 часов до постоянного веса. Содержание катионов цинка в исходном и равновесных растворах определяли с помощью трилометрического титрования. Расчет количества катионов  $Zn^{2+}$ , сорбированного гуминовыми кислотами, рассчитывали по разнице концентраций в исходном и равновесном растворе на 1 г сухого образца.

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе «Bruker Avance III 300W» на частоте 75 МГц с частотой вращения образцов 5 кГц.

ИК-спектры снимали на спектрометре с Фурье преобразованием «Инфралюм - ФТ 801» в таблетках с КВг.

Исходный и равновесные растворы анализировали на содержание протонов с помощью рН-метра «Sartorius PP-50».

#### Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены интегральные интенсивности спектральных областей кислородосодержащих групп  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров анализируемых образцов бурых углей и гуминовых кислот. Уголь БУТСО содержит больше карбоксильных групп по сравнению с углем БУТС. Эта же тенденция сохраняется и для гуминовых кислот, полученных из этих углей.

Модифицирование ГК БУТС перекисью водорода приводит к увеличению содержания карбонильных (220-187 м.д.), карбоксильных (187-165 м.д.), и групп, содержащих кислород при алкильном углероде (90-48 м.д.). Модифицирование ГК БУТСО повышает содержание карбонильных (220-187 м.д.) и групп, содержащих кислород при алкильном углероде (108-48 м.д.). Вероятно, при увеличении концентрации перекиси водорода при обработке ГК серии БУТСО одновременно происходит декарбоксилирование  $\text{COOH}$ -групп, что приводит к уменьшению их содержания и увеличению содержания карбонильных и гидроксильных групп по сравнению с исходными ГК. Максимальное увеличение содержания кислородосодержащих групп наблюдается при обработке гуминовых кислот  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количестве до 15 мл.

Гуминовые кислоты характеризуются типичными полосами поглощения ИК-спектров различной интенсивности, что согласуется с результатами предыдущих исследований [19, 20]. Широкая полоса с максимумом поглощения  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие гидроксильных групп, связанных водородной связью. Полосы  $2940\text{-}2920$  и  $2860\text{-}2840\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп;  $1630\text{-}1610\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания сопряженных двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  и ароматических фрагментов, а также  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{COO}$ -групп; в области  $1370\text{-}1450\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания связи  $\text{C}-\text{N}$  в алифатических группах  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ ;  $1280\text{-}1240\text{ см}^{-1}$  – связи  $\text{C}-\text{O}$  карбоновых кислот, сложных эфиров,  $\text{O}-\text{H}$  фенолов;  $1100\text{-}1030\text{ см}^{-1}$  – связи  $\text{C}-\text{O}$  циклических и алифатических эфиров и спиртов;  $800\text{ см}^{-1}$  – связи  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  ароматических колец. Для полученных гуминовых кислот проявляются полосы различной интенсивности  $1720\text{-}1710\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связи  $\text{C}=\text{O}$  карбоновых кислот. На рис. 1 приведен ИК-спектр нативных и обработанных различным количеством перекиси водорода гуминовых кислот ГК

Таблица 2. Интегральные интенсивности спектральных областей в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах образцов, (%)

Образец	Химический сдвиг, м.д.				
	220-187 C=O	187-165 COOH	165-145 C <sub>ar</sub> -O	108-90 C <sub>O-alk</sub> -O	90-48 C <sub>alk</sub> -O
ГК HumNa БУТС	0,87	5,36	10,62	0	9,04
ГК HumNa БУТС (5)	0,94	7,05	8,68	0	10,87
ГК HumNa БУТС (10)	1,00	7,50	8,49	0	11,15
ГК HumNa БУТС (15)	0,89	7,53	8,78	0	11,83
ГК HumK БУТС	1,04	5,83	10,93	0	9,08
ГК HumK БУТС (5)	1,10	6,12	10,01	0	11,68
ГК HumK БУТС (10)	1,16	6,27	10,00	0	11,97
ГК HumK БУТС (15)	1,24	6,35	9,98	0	11,96
ГК HumNa БУТСО	0,75	14,55	3,80	3,20	3,47
ГК HumNa БУТСО (5)	1,54	8,54	2,76	4,97	5,81
ГК HumNa БУТСО(15)	1,22	7,36	2,55	4,95	6,10
ГК HumNa БУТСО (30)	1,07	8,93	2,73	5,76	5,86
ГК HumK БУТСО	1,15	9,21	3,66	5,93	5,02
ГК HumK БУТСО (5)	1,83	7,45	3,33	7,45	6,36
ГК HumK БУТСО (15)	1,69	8,95	2,78	8,89	5,59
ГК HumK БУТСО(30)	1,32	6,14	2,95	8,14	6,83
Уголь БУТС	1,12	3,78	9,07	0,76	9,15
Уголь БУТСО	1,16	10,2	3,64	5,09	4,99

В скобках указано количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  (мл), применяемое при модифицировании

HumK БУТС.

Из рис. 1 видно, что в результате обработки ГК перекисью водорода увеличиваются интенсивности полос связи C=O карбоксильных групп

(1710 и 1620  $\text{cm}^{-1}$ ); связи C–O карбоновых кислот, сложных эфиров, O–H фенолов (1260  $\text{cm}^{-1}$ ); связи C–O спиртов и эфиров (1100-1030  $\text{cm}^{-1}$ ); водородо-связанных OH-групп (3400  $\text{cm}^{-1}$ ). Аналогичные

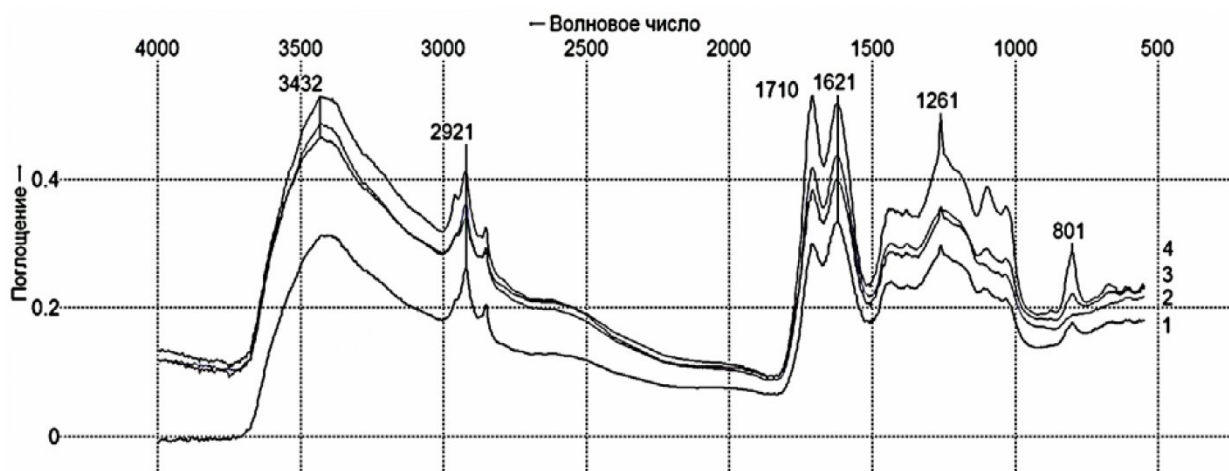


Рис. 1. ИК- спектры: 1- ГК HumK БУТС; 2, 3, 4 - обработанные ГК HumK БУТС 5, 10 и 15 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  соответственно



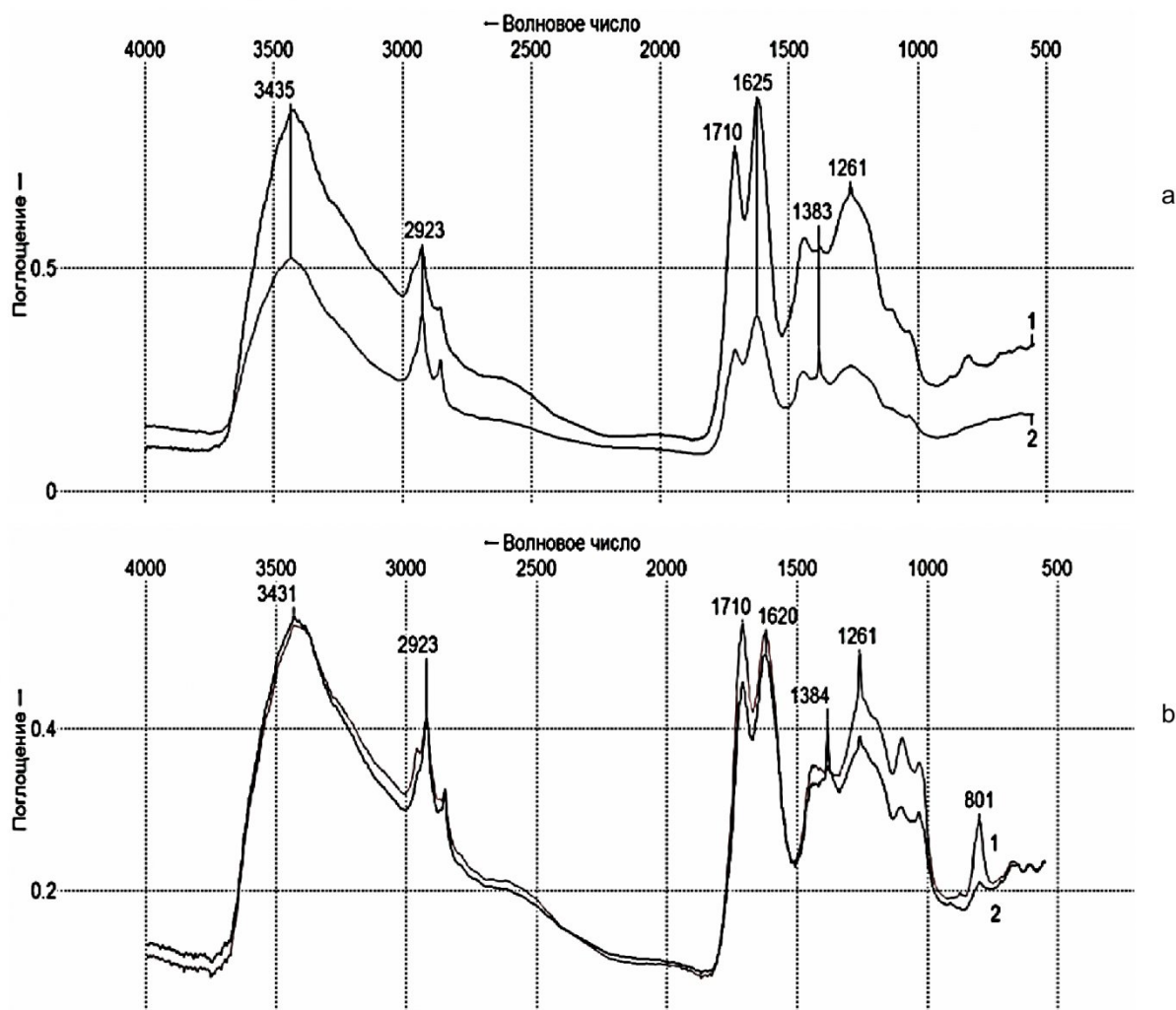


Рис.2. ИК спектры: 1-ГК HumNa БУТС, 2- ГК HumNa БУТС – Zn<sup>2+</sup> (a),  
1-ГК HumK БУТС (15), 2- ГК HumK БУТС (15) – Zn<sup>2+</sup> (b)

спектры получены для ГК HumNa БУТС.

Спектры гуминовых кислот серии БУТСО при окислении перекисью водорода отличаются от предыдущей серии тем, что только обработка 5мл перекиси водорода приводит к увеличению интенсивности пиков 3400, 1710, 1620, 1260 и 1100-1030 см<sup>-1</sup>.

Дальнейшее увеличение количества перекиси водорода при обработке гуминовых кислот, полученных из уже окисленного в пласте угля, вероятно, дает более глубокое окисление и приводит к окислительной деструкции.

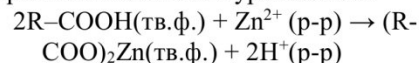
Исчезновение или снижение интенсивности полос валентных колебаний C=O (1710 – 1720 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаний связи O-H (1220 – 1270 см<sup>-1</sup>) карбоксильных групп в ИК-спектрах, а также появление полос симметричных (1380 – 1400 см<sup>-1</sup>) и ассиметричных (1560 – 1600 см<sup>-1</sup>) валентных колебаний карбоксилат-иона свидетельствует о протекании ионного обмена в процессе сорбции катионов металлов гуминовыми кислотами [7, 21].

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры гуми-

новых кислот и гуминовых кислот, содержащих катионы цинка.

Аналогичные спектры были получены для всех исследуемых образцов ГК. Снижение интенсивности полос 1710 и 1260 см<sup>-1</sup> и появление полосы 1384 см<sup>-1</sup> свидетельствует, что сорбция катионов цинка протекает по механизму ионного обмена.

В данном случае протоны карбоксильных групп обмениваются на катионы цинка из внешнего раствора в соответствии с уравнением:



Из спектральных данных видно, что при сорбции катионов цинка полностью не исчезают полосы 1710 и 1260 см<sup>-1</sup>, следовательно, не все карбоксильные группы участвуют в ионном обмене. Максимальной сорбционной способностью обладают карбоксильные группы алифатических фрагментов (pK= 2,56), менее активны карбоксильные группы ароматических фрагментов (pK~ 5) [8].

В табл. 3 приведены экспериментальные дан-

ные определения сорбционной емкости (E) исследуемых образцов ГК.

Таблица 3. Сорбционные емкости гуминовых кислот

Образец	E, ммоль/1г
ГК HumNa БУТС	0,04
ГК HumNa БУТС (5)	0,12
ГК HumNa БУТС (10)	0,16
ГК HumNa БУТС (15)	0,11
ГК HumK БУТС	0,04
ГК HumK БУТС (5)	0,17
ГК HumK БУТС (10)	0,14
ГК HumK БУТС (15)	0,09
ГК HumNa БУТСО	0,08
ГК HumNa БУТСО (5)	0,29
ГК HumNa БУТСО(15)	0,24
ГК HumNa БУТСО (30)	0,24
ГК HumK БУТСО	0,07
ГК HumK БУТСО (5)	0,32
ГК HumK БУТСО (15)	0,18
ГК HumK БУТСО(30)	0,30

При сорбции катионов цинка всеми образцами гуминовых кислот рН равновесных растворов снижается по сравнению с исходным раствором. Увеличение концентрации протонов в равновесном растворе подтверждает протекание процесса ионного обмена в соответствии с приведенным выше уравнением. Сорбционная емкость гуминовых кислот, полученных из бурого угля, окисленного в пласте (БУТСО), в 2 раза выше, чем у гуминовых кислот, полученных из бурого угля (БУТС), вероятно из-за большего содержания карбоксильных групп. Модифицированные гуминовые кислоты серии БУТСО также имеют более высокие сорбционные характеристики. Обработка перекисью водорода повышает сорбционную способность исследуемых гуминовых кислот в 2-4 раза. Максимальное повышение сорбционной емкости достигается для ГК БУТС при обработке 5-10 мл  $H_2O_2$ . Для серии ГК БУТСО - при обработке 5 мл  $H_2O_2$ .

Можно предположить, что повышение сорбционной емкости модифицированных гуминовых

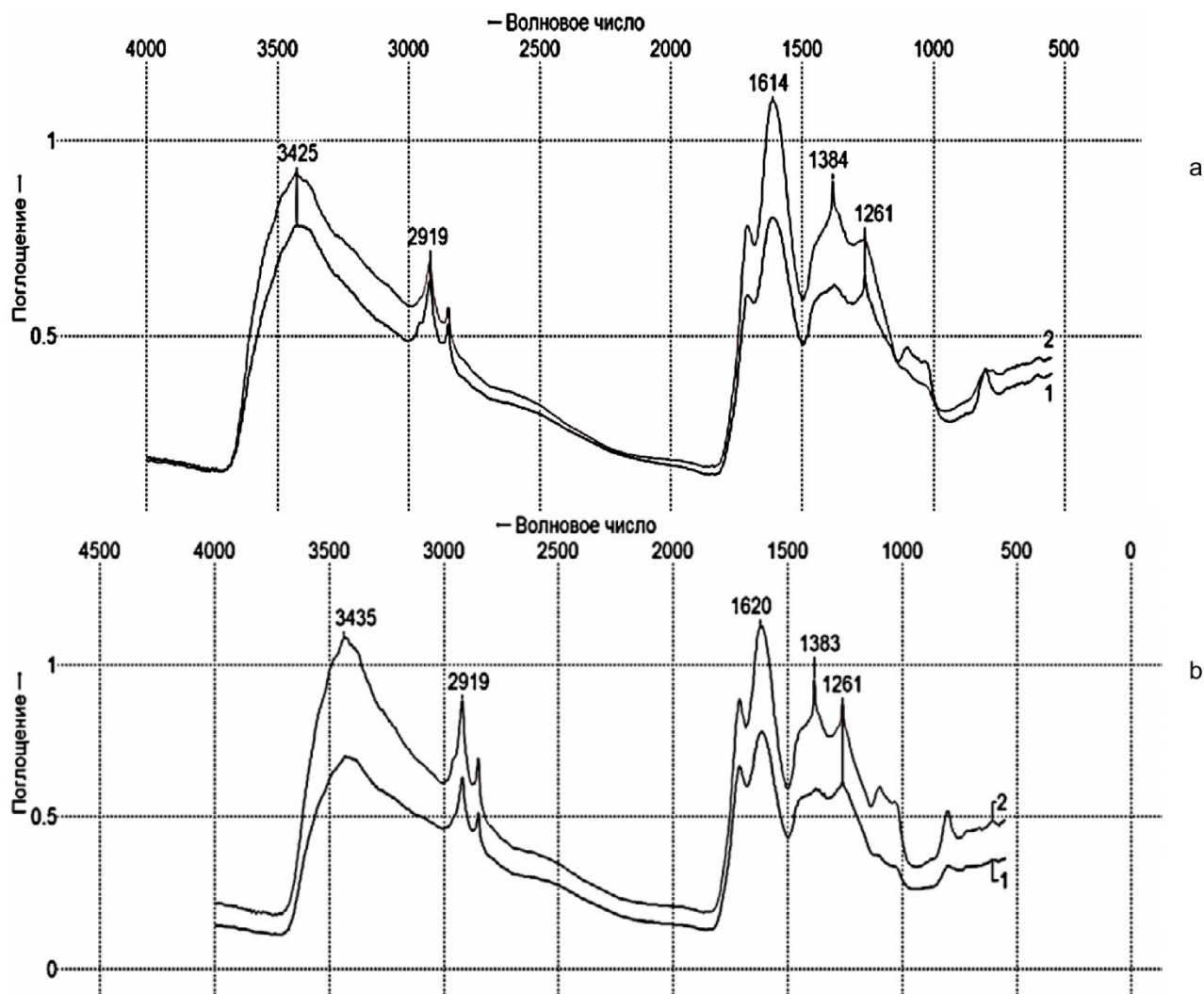


Рис.3. ИК спектры: 1-ГК HumK БУТСО(5), 2-ГК HumK БУТСО(5)- $Zn^{2+}$  (a), 1-ГК HumNa БУТСО(30), 2-ГК HumNa БУТСО(30)- $Zn^{2+}$  (b)

кислот приводит к появлению в их структуре кислородосодержащих групп, способных взаимодействовать с катионами цинка не только по механизму ионного обмена, но и с образованием комплексов, что в свою очередь должно привести к уширению и сдвигу сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах [22]. Методами ЯМР, ЭПР, эксклюзионной хроматографии было показано [23], что при взаимодействии катионов железа (III) с гуминовыми субстанциями образуются комплексы, в которых с наибольшей вероятностью принимают участие карбоксильные группы алифатических цепей; катионов меди – фенольные, замещенные фенольные группы и кислородосодержащие алкильные группы в боковых цепях замещенных ароматических колец. Однако, полученные в данной работе  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры нативных и модифицированных гуминовых кислот до и после сорбции катионов цинка существенных различий не имеют. Повышение сорбционной емкости гуминовых кислот серии БУТСО при снижении содержания карбоксильных групп может быть связано с тем, что часть этих групп ранее экранированная и стерически недоступная, в процессе модифицирования за счет частичной деструкции органической массы ГК становится доступной и способной взаимодей-

ствовать с катионами цинка. С другой стороны, различное содержание карбоксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам, обладающих различной функциональной активностью также может оказывать влияние на сорбционную способность гуминовых кислот.

#### Выводы

Окисление перекисью водорода гуминовых кислот, полученных из бурых углей приводит к увеличению содержания в них кислородсодержащих групп и увеличивает сорбционную емкость по цинку в 2-4 раза.

Уменьшение pH равновесных растворов при сорбции катионов цинка гуминовыми кислотами и появление в ИК-спектрах гуминовых кислот, содержащих  $\text{Zn}^{2+}$ , полосы  $1384\text{ см}^{-1}$ , соответствующей симметричным колебаниям карбоксилат-иона, свидетельствует о протекании процесса ионного обмена.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП КемНЦ СО РАН Лырицкову С.Ю., Малышевой В.Ю. за снятие  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК спектров.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова, И.В.* Взаимодействие структурных единиц и прочность их закрепления в молекулах гуминоподобных веществ // Почвоведение, 1993. – № 12. – С. 47-51.
2. *Кухаренко, Т.А.* Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 216 с.
3. *Комиссаров, И.Д.* Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот / И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов // Гуминовые препараты: научные труды. - Тюмень: Изд-во ТСХИ, 1971. – Т.8. – С.131-142.
4. *Кинле, Х.* Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.:Химия, 1984. – 215 с.
5. *Lobartini, J.C.* The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter / J.C. Lobartini, K.H. Tan, J.A. Rema // Science of the Total Environment, 1992. – V.113. – № 1/3.– P.1.
6. *Вязова, Н.Г.* Сорбционные свойства гуминовых кислот / Н.Г. Вязова, В.Н. Крюкова, В.П. Латышев // Химия твердого топлива, 1999. – № 6. – С.47.
7. *Erdogan, S.* Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal / S. Erdogan, A. Baysal, O. Akba, S. Hamamci // Polish J. of Environ. Stud., 2007. – V.16. – № 5. – P. 671.
8. *Лиштван, И.И.* Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлгуминовых комплексов / И.И. Лиштван, Ф.Н. Капуцкий, Ю.Г. Янута // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. – № 14. – С. 391.
9. *Дударчик, В.М.* Механизм сверхэквивалентного связывания меди гуминовыми кислотами торфа / В.М. Дударчик, С.И. Коврик, С.Г. Прохоров // Химия твердого топлива, 1999. – № 5. – С.30.
10. *Ho, Y.S.* Sorption of Cooper(II) from Aqueous Solution by Peat / Y.S. Ho, G. McKay // Water, Air and Soil Pollution, 2004. – V.158. – P. 77-97.
11. *Burcu Özkaraova Güngör, E.* Zink release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption / E. Burcu Özkaraova Güngör, M. Bekbölet // Geoderma, 2010. – V. 159. – P. 131-138.
12. *Лиштван, И.И.* Особенности формирования надмолекулярных структур медь- и свинецгуминовых комплексов в водных растворах / И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, С.И. Коврик // Коллоидный журнал, – 2005. – Т.67. – № 6. – С.815.
13. *Кошеева, И.Я.* / И.Я. Кошеева, Д.Н. Чхетия, М.Л. Гецина // Электронный научн.-инф. журн. «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 2007. – № 1. – С.25. URL:<http://www.scgis.ru/russian/cp1251/hdgggms/1-2007/informbul-1-2007/hvdrotterm-30.pdf>
14. *Ringqvist, L.* Copper and zinc adsorption onto poorly humified Sphagnum and Carex peat / L.



Ringqvist, I. Oborn // *Water Research*, 2002. – V.36. – № 9. – P. 2233-2242.

15. *Gossett, T.* Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics / T. Gossett, J.-L. Trancart, D.R. Thevenot // *Water Research*, 1986. – V.20. – P.21-26.

16. *Тайц, Е.М.* Методы анализа и испытания углей. / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.

17. *Комиссаров, И.Д.* Влияние способа извлечения гуминовых кислот из сырья на химический состав полученных препаратов. / Комиссаров И.Д., Стрельцова И.Н. // *Гуминовые препараты: научные труды*. – Тюмень. Изд-во ТСХИ, 1971. – Т.14. – С.48-62.

18. *Юдина, Н.В.* Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами / Н.В. Юдина, В.И. Тихова // *Химия растительного сырья*, 2003. – №1. – С.93-96.

19. *Камнева, А.И.* Химия горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

20. *Шакс, И.А.* Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. – М.: Недра, 1974. 131с.

21. *Белькевич, П.Ю.* Применение методов ИКС и ЭПР для исследования ионообменных реакций торфа и гуминовых кислот / П.Ю.Белькевич, Л.Р. Чистова, Е.А. Юркевич // *Химия твердого топлива*, 1973. – №1. С. 143.

22. *Гюнтер, Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир.1984. 478 с.

23. *Fuentes, M.* Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures / M. Fuentes, M. Olaetxea, R. Baigorri // *J. of Geochemical Exploration*, 2013. – V. 129. – P.14.

Авторы статьи:

Мальшенко Наталья Васильевна,  
кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории супрамолекулярной химии полимеров Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, E-mail: [profkemsco@yandex.ru](mailto:profkemsco@yandex.ru)

Демина Елизавета Александровна,  
магистрант химического факультета КемГУ, E-mail: [lizavetadem91@inbox.ru](mailto:lizavetadem91@inbox.ru)

Жеребцов Сергей Игоревич,  
кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии бурых углей Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, E-mail: [sizh@yandex.ru](mailto:sizh@yandex.ru)

Смотрина Ольга Васильевна,  
ведущий инженер лаборатории химии бурых углей Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, E-mail: [smotrina.olg@yandex.ru](mailto:smotrina.olg@yandex.ru)

Исмагилов Зинфер Ришатович,  
член-корреспондент РАН, профессор, директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН; заведующий кафедрой углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ, E-mail: [IsmagilovZR@iccms.sbras.ru](mailto:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru).

Поступило в редакцию 24.12.2014