

ISSN 1999-4125 (Print)

ISSN 2949-0642 (Online)

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА
И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUEL
AND HIGH-ENERGY SUBSTANCES**

Научная статья

УДК 662.73

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-6-50-58

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ МЕДИ И СВИНЦА С
ФРАКЦИОНИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

**Жеребцов Сергей Игоревич, Малышенко Наталья Васильевна,
Шпакодраев Кирилл Михайлович, Вотолин Константин Сергеевич**

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук

* для корреспонденции: shpakodraevkm@mail.ru



Информация о статье

Поступила:

17 апреля 2025 г.

Одобрена после
рецензирования:

15 ноября 2025 г.

Принята к публикации:

02 декабря 2025 г.

Опубликована:

22 декабря 2025 г.

Ключевые слова:

Бурый уголь, гуминовые кислоты, гуматомелановые кислоты, гумусовые кислоты, фульвокислоты, ИК-, ЯМР-спектроскопия, сорбционная емкость

Аннотация.

Гуминовые кислоты (ГК) были выделены из бурых углей Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС), его окисленной в пласте формы (БУТСО) и Тюльганского месторождения Южно-Уральского угольного бассейна (БУТ). На основе растворимости в соляной кислоте и этаноле были получены следующие фракции гуминовых кислот: гуматомелановые (ГмК), гумусовые (ГуК) и фульвокислоты (ФК). Наибольший выход по всем фракциям характерен для естественно окисленного в пласте бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО): ГК – 60.9% (из них ГмК – 11.3%, ГуК – 49.6% и ФК – 9.6%) на *daf* угля. Методами элементного анализа, ИК-, ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано, что фракции ГК подобны по своей химической природе, имеют сходство по структурно-групповому и функциональному составу. Все фракции гуминовых кислот содержат функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные) и фрагменты структуры (алифатические цепочки и ароматические кольца), которые характеризуют состав и определяют их свойства. Отличаются содержанием функциональных групп и степенью ароматичности. Определены сорбционные способности (Е) ГК, ФК, ГмК и ГуК по отношению к катионам меди и свинца. Показано, что Е для всех фракций по катионам Pb^{2+} превышает количество сорбированных катионов Cu^{2+} . Фракции, выделенные из бурого угля БУТСО, проявляют более высокую сорбционную способность как по катионам Pb^{2+} , так и Cu^{2+} . Полученные данные могут быть использованы для извлечения катионов меди и свинца из различных сред.

Для цитирования: Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Шпакодраев К.М., Вотолин К.С. Взаимодействие катионов меди и свинца с фракционированными гуминовыми кислотами // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 6 (172). С. 50-58. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-6-50-58, EDN: NMONHA

Введение

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных

органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических

факторов среды. Органические компоненты гуминовых веществ различной молекулярной массы, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями и водородными связями, ассоциируются в полидисперсные динамические системы. В настоящее время важнейшие вопросы механизмов образования и строения ГВ практически не решены. ГВ (гуминовые кислоты (ГК) и их соли (гуматы)) являются полифункциональными, в их структуре содержатся различные функциональные группы (карбоксильные, фенольные, карбонильные, хинонные, аминогруппы и т. д.), алифатические цепочки и ароматические кольца. Источниками ГВ являются почвы, торф, угли, сапропели. В растворенном состоянии они находятся в речной и морской воде, водах болот и озер. Состав, структура и свойства ГВ в значительной степени зависят как от вида, генезиса исходного сырья, так и от способа их выделения [1-3].

Структура и состав обуславливают уникальные свойства ГВ в качестве удобрений и почвенных кондиционеров для восстановления структуры почвы и улучшения роста растений [4]. Разветвленная поверхность ГВ, а также наличие функциональных групп обеспечивают сорбционную способность по отношению к катионам металлов. В природной среде сорбционные свойства проявляются при связывании катионов металлов в почве, подземных и наземных водах [5]. Выделенные ГВ из бурого угля, торфа представляют собой эффективные и дешевые сорбенты, не требующие регенерации, для очистки сточных и промышленных вод.

Существующие классификации основаны не на строении ГВ, а на растворимости отдельных компонентов в щелочах, кислотах и спиртах. Гуминовые кислоты (ГК), выделенные щелочной экстракцией из угля или торфа, являются смесью кислот, близких по структуре, различающихся по молекулярной массе. Согласно самой распространенной классификации: ГК – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$); фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, растворимая в воде, в кислотах, остается в фильтрате после осаждения и отделения ГК; гиматомелановые кислоты (ГмК) – растворимая в этаноле часть ГК; гумусовые кислоты (ГуК) – фракция ГК, нерастворимая в воде и этаноле [6, 7]. Показано, что главной составной частью гуминовых кислот торфа являются гумусовые кислоты, их содержание достигает 60% от всего количества ГК [7]. Фракции ГК имеют схожий набор функциональных групп, среди которых карбоксильные и фенольные, определяющие основные сорбционные свойства. Сорбционная способность зависит не только от природы ГК и сорбируемых катионов, но и от условий

проведения эксперимента – концентрации реагирующих веществ в растворе, его pH и ионной силы [8-10]. Наиболее часто исследователи уделяют внимание сорбционным свойствам ГВ по отношению к катионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} и др., являющимся опасными загрязнителями окружающей среды. Исследованию сорбционных свойств гуминовых и фульвокислот по отношению к катионам металлов посвящено достаточно много работ. В меньшей степени – взаимодействию катионов металлов с гиматомелановыми кислотами. Практически не уделено внимание исследованию сорбционной способности гумусовых кислот.

Цель данной работы – сравнительное исследование структурно-групповых характеристик и сорбционных свойств ГК, ФК, ГмК и ГуК, выделенных из бурых углей, по отношению к катионам меди и свинца.

Методы и материалы

Образцы ГК, ФК, ГмК и ГуК были выделены из бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС), из его естественно-окисленной формы (БУТСО) и из бурых углей Тюльганского месторождения Южного-Уральского бассейна (БУТ).

Гуминовые вещества выделяли из угля щелочной экстракцией NaOH по общепринятой методике [11]. Полученный раствор, содержащий гуматы натрия, подкисляли HCl до $\text{pH} = 1-2$. Выпавший осадок гуминовых кислот отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянного веса при 80°C . Для получения гиматомелановых кислот твердую фракцию ГК подвергали экстракции по методу Грефе при использовании этанола (96%, $V = 300\text{мл}$) в качестве экстрагента; навеска ГК – 10 г; температура – $80 \pm 5^\circ$; продолжительность экстракции 8 ч. ГмК были получены в виде порошка после отгона этанола из полученного раствора и сушки в вакуумном шкафу при 50°C .

Водный солянокислый раствор, оставшийся после осаждения и отделения ГК, далее использовали для получения фульвокислот в виде порошка по методике, основанной на экстракции ФК из водного раствора n -бутанолом [12, 13].

Для определения сорбционной способности исследуемых образцов навески в 1 г помещали в конические колбы с притертыми пробками, заливали водным раствором нитрата меди ($V = 25\text{ мл}$, $C = 0,1\text{ моль/л}$, $\text{pH} = 4,48$) и нитрата свинца ($V = 25\text{ мл}$, $C = 0,1\text{ моль/л}$, $\text{pH} = 4,24$), оставляли до установления равновесия в течение 3-х суток при $t = 25^\circ\text{C}$ при регулярном перемешивании. Далее растворы отфильтровывали, осадки промывали небольшим количеством воды, сушили сначала на воздухе, затем в вакуум-сушильном шкафу при

Таблица 1. Технический и элементный анализ образцов исходного угля, ГК, ФК, ГМК и Гук, %
Table 1. Technical and elemental analysis of the samples of the initial coal, HA, FA, HmA and HuA, %

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$	C/H атом.	Выход
БУТ								
Уголь	9.1	21.5	64.4	63.7	5.9	30.4	0,90	
ГК	0.7	13.4	–	53.2	10.5	36.3	0,42	38,5
ФК	1.3	4.0	–	50.0	5.4	44.6	0,77	4,4
ГМК	–	2.0	–	63.0	4.1	32.9	1,28	10,0
Гук	–	9.7	–	61.9	3.3	34.8	1,56	28,5
БУТСО								
Уголь	10.0	43.5	80.3	69.3	6.0	24.7	0,96	
ГК	10.6	10.9	–	59.7	6.2	34.1	0,80	60,9
ФК	1.9	6.6	–	40.6	5.2	54.2	0,65	9,6
ГМК	–	2.8	–	64.2	4.1	31.7	1,31	11,3
Гук	–	8.2	–	66.5	5.0	28.5	1,11	49,6
БУТС								
Уголь	8.3	10.3	48.3	61.4	5.1	33.5	1,00	
ГК	6.1	1.1	–	56.3	5.1	38.6	0,91	22,1
ФК	1.5	12.4	–	43.2	6.0	50.8	0,60	< 0,1
ГМК	–	7.4	–	55.6	4.1	40.3	1,13	2,3
Гук	–	2.3	–	58.9	5.3	35.8	0,92	19,8

Примечание: 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.

температуре 40°C в течение 5-6 часов до постоянного веса. Полученные осадки использовали для дальнейших исследований. Содержание катионов меди и свинца в исходном и равновесных растворах определяли с помощью трилонометрического титрования. Расчет количества катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , сорбированных гуминовыми кислотами, рассчитывали по разнице концентраций в исходном и равновесном растворах на 1 г сухого образца.

Запись ИК-спектров проводилась в сухом KBr на ИК-Фурье спектрофотометре «ИНФРАЛИОН ФТ-801» при разрешении 4 cm^{-1} с накоплением 64 сканов в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Соотношение KBr: образец – 200:1.

Спектры ^{13}C ЯМР (CPMAS) высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе «Bruker Avance III 300 WB» при частоте 75 МГц и с частотой вращения образца 5 кГц. Использовалась методика кросс-поляризации с вращением под «магическим» углом (CPMAS).

Результаты и их обсуждение

В Таблице 1 приведены данные технического и элементного анализа исследуемых образцов. ФК, выделенные из всех углей, отличаются от других фракций ГК более низким содержанием углерода и более высоким суммарным содержанием кислорода, азота и серы. По данным Международного гуминового общества IHSS увеличение содержания гетероатомов (O, N и S) в ФК обеспечивается преимущественно за счет высокого содержания кислорода [14]. Для ФК самое низкое соотношение C/H атом., что

является косвенным подтверждением более низкой степени ароматичности по сравнению с ГМК и ГуК. Таким образом, для ФК характерно наличие менее выраженной ароматической части и более развитой по сравнению с другими фракциями ГК алифатической составляющей.

Наибольший выход по всем фракциям ГВ характерен для естественно окисленного в пласте бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО): ГК – 60.9% (из них ГМК – 11.3%, ГуК – 49.6% и ФК – 9.6%) на daf угля. Увеличение количественного выхода ГВ из угля БУТСО при сравнении с неокисленным аналогом БУТС свидетельствует о факте его окисления в пласте [0].

ИК-спектры образцов ГК, ФК, ГМК и ГуК имеют схожий профиль и характеризуются одинаковым набором спектральных линий. Широкая интенсивная полоса 3400-3200 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп. Наличие алифатических цепочек проявляется в области 3000-2700 cm^{-1} , где 2920 и 2870 cm^{-1} – валентные колебания С-Н метиленовых и метильных групп. В области 1440-1380 cm^{-1} – деформационные колебания CH_2 - и CH_3 -групп. Характерная линия при 1630 cm^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям $C=C$ связей в ароматических кольцах, также в этой области нельзя полностью исключать колебания сопряженных карбонильных групп $C=O$. ИК спектры всех образцов содержат полосы поглощения при 1710 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $C=O$ в карбоксильных

группах. Область 1280 - 1240 см^{-1} относится к колебаниям С-О групп в сложных эфирах, карбоновых кислотах и колебаниям О-Н связей карбоновых кислот или фенолов. Наличие полосы при 1030 см^{-1} наиболее вероятно ассоциируется с валентными колебаниями Si-O, а также с колебаниями С-О связей в спиртах и эфирах [0].

ИК спектры ФК, выделенных из всех образцов углей, в ряду исследуемых кислот характеризуются более интенсивными полосами в области 2920-2870 и 1710 см^{-1} , менее интенсивными полосами в области 1630 см^{-1} . Полосы самой низкой интенсивности в области 2929-2870 см^{-1} наблюдаются в спектрах ГМК и ГуК, выделенных из углей БУТСО и БУТС. Полоса высокой интенсивности при 1630 см^{-1} характерна для ГуК (БУТСО).

В Таблице 2 приведены данные ^{13}C ЯМР спектроскопии исследуемых образцов. По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии ФК отличаются от других фракций гуминовых кислот более высоким содержанием углерода карбоксильных групп и углерода алифатических цепей, в том числе связанного с кислородом.

По результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии рассчитан структурно-групповой параметр «степень ароматичности» исследуемых образцов

по формуле [18]: $f_a = C_{Ar-O} + C_{Ar}$. Как видно из таблицы, ФК, выделенные из всех углей, характеризуются самым низким параметром f_a , среднее значение которого изменяется в ряду ФК (20.6) < ГМК (25.5) < ГуК (28.8) < ГК (41.5). В фульвокислотах присутствуют как алифатические, так и ароматические структурные фрагменты, однако содержание последних ниже по сравнению с другими фракциями гуминовых кислот. Для ГК, выделенных из всех углей, характерно наибольшее содержание углерода ароматических фрагментов, с наименьшим содержанием углерода алифатических, карбоксильных и карбонильных групп. Установленные по результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии данные структурно-группового состава фракций ГК хорошо согласуются с результатами ИК спектроскопии. Все фракции гуминовых кислот содержат функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные) и фрагменты структуры (алифатические цепочки и ароматические кольца), которые характеризуют состав и определяют их свойства. Отличаются содержанием функциональных групп и степенью ароматичности.

Считается, что карбоксильные группы

Таблица 2. Значения интегральных интенсивностей спектральных областей в ^{13}C ЯМР-спектрах образцов исходных углей, ГК, ФК, ГМК и ГуК (%)

Table 2. Values of integral intensities of spectral regions in ^{13}C NMR spectra of samples of initial coals, HA, FA, HmA and HuA, (%)

Образец	Химический сдвиг, м. д.							f_a
	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}	
БУТ								
Уголь	1.2	3.4	6.6	24.6	5.5	20.4	38.3	31.2
ГК	2.4	7.6	8.5	25.2	4.2	12.2	39.9	33.7
ФК	4.1	9.4	5.9	14.7	3.8	20.6	41.5	20.6
ГуК	5.3	7.1	6.0	18.1	4.3	17.6	41.6	24.1
ГмК	5.1	7.3	5.7	17.2	3.9	17.7	43.1	22.9
БУТСО								
Уголь	0.4	3.2	7.0	54.9	3.3	10.1	21.1	61.9
ГК	1.0	8.2	6.7	51.1	3.4	7.3	22.4	57.8
ФК	5.0	8.6	5.6	16.6	3.5	18.7	42.0	22.2
ГуК	8.0	9.6	7.9	23.4	5.3	14.6	31.2	31.3
ГмК	5.7	8.5	6.3	18.9	3.9	14.4	42.3	25.2
БУТС								
Уголь	2.6	6.0	8.9	31.9	5.4	12.7	30.3	40.8
ГК	3.5	7.4	8.2	31.7	6.3	14.8	26.8	39.9
ФК	4.7	10.0	5.6	14.3	4.5	20.8	40.1	19.9
ГуК	8.0	7.8	8.3	26.8	5.0	18.2	25.9	35.1
ГмК	7.5	9.1	7.9	23.3	4.5	19.5	28.3	31.2

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 кислородом; C_{Alk} – алифатические атомы углерода. Относительная погрешность измерений интенсивности сигнала $\pm 0.3\%$.

обеспечивают главный вклад в образование связи между катионами металлов и ГВ. Протоны карбоксильных групп способны обмениваться на катионы металлов из нейтральных сред благодаря высокой степени диссоциации по сравнению с фенольными группами [19]. Максимальной ионообменной способностью обладают карбоксильные группы, связанные с алифатическими фрагментами ($pK_a \sim 2,5$), менее активны карбоксильные группы ароматических колец ($pK_a \sim 5$) [20]. С другой стороны, электронодонорные функциональные кислород- и азотсодержащие группы, такие как гидроксильные спиртов, фенолов, карбоксильные, альдегидные и др., являются потенциальными агентами для образования донорно-акцепторной связи между катионами металлов и ГВ. Наиболее вероятно, что сорбция катионов металлов ГВ протекает за счет образования комплексов в добавлении к ионному обмену [21]. ГВ играют роль полидентатных лигандов с несколькими донорными центрами для координации с катионами металлов. Катионы меди и свинца образуют координационные связи с ГВ через атомы кислорода и азота, образуя стабильные комплексы [22].

Полученные данные по сорбционной способности (Е) ГК, ФК, ГмК и ГуК по катионам меди и свинца приведены в Таблице 3.

Сорбционная способность по отношению к катионам Cu^{2+} для всех образцов углей изменяется в ряду $ГК > ГуК > ФК > ГмК$. Такая последовательность по отношению к катионам свинца сохраняется только для фракций ГК, выделенных из угля БУТСО. Низкая сорбционная способность характерна для гиматомелановых кислот. По данным Таблиц 2 и 3 не наблюдается зависимости сорбционной способности ГВ от содержания карбоксильных групп. Количество катионов меди, сорбированных фульвокислотами, меньше, чем сорбированных гуминовыми кислотами, несмотря на высокое содержание карбоксильных групп. Сравнительное содержание

карбоксильных и фенольных групп увеличивает вероятность образования комплексов катионов меди с этими группами, структуры которых типа салицилат- Cu^{2+} или катехол- Cu^{2+} [19]. Следует отметить, что количество сорбированных катионов Pb^{2+} во всех случаях превышает количество сорбированных катионов Cu^{2+} . Более эффективно использовать для извлечения катионов меди и свинца гуминовые кислоты, выделенные из окисленных углей БУТСО.

Анализ полученных экспериментальных данных по выходу и структурно-групповому составу фракций гуминовых кислот, сорбционной способности может быть определяющим фактором по отношению к применению их в различных областях промышленности и сельского хозяйства.

Выводы

Из бурых углей выделены гуминовые, гиматомелановые, гумусовые и фульвокислоты. Окисленный бурый уголь БУТСО характеризуется высоким содержанием гуминовых веществ. Наибольший выход гуминовых кислот $\sim 60\%$, гумусовых кислот $\sim 50\%$.

Фракции гуминовых веществ характеризуются схожим структурно-групповым и функциональным составом. По данным ИК-, ^{13}C ЯМР-спектроскопии для фульвокислот, выделенных из всех образцов углей, характерно самое высокое содержание алифатических фрагментов и карбоксильных групп.

Определена сорбционная способность фракций ГВ по катионам меди и свинца из 0,1М водных растворов $Cu(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$. По отношению к катионам меди сорбционная способность изменяется в ряду $ГК > ГуК > ФК > ГмК$ для всех образцов исследуемых углей. По отношению к катионам свинца такая последовательность сохраняется для угля БУТСО. Во все случаях количество сорбированных Pb^{2+} превышает количество Cu^{2+} . Низкая сорбционная способность как по катионам свинца, так и по катионам меди характерна для гиматомелановых кислот.

Таблица 3. Сорбционная способность фракций ГК, мг/г
Table 3. Sorption capacity of HA fractions, mg/g

Образец	Е, мг/г			
	ГК	ФК	ГмК	ГуК
БУТ				
Cu^{2+}	22,9	3,2	*	9,5
Pb^{2+}	101,5	62,2	*	45,6
БУТСО				
Cu^{2+}	83,2	7,6	6,3	47,0
Pb^{2+}	167,8	66,3	37,3	99,5
БУТС				
Cu^{2+}	31,1	6,3	*	11,4
Pb^{2+}	78,7	109,8	51,8	39,4

Примечание: * – в пределах ошибки

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углей и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углей СО РАН (проект № 124041100050-4) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углей СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Терентьев А. А. Физика и химия торфа. М. : Недра, 1989. 304 с.
2. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск : Наука и техника, 1976. 304 с.
3. Pehlivan E., Arslan G. Comparison of adsorption of Yonge brown coals and humic acids prepared from different coal minets in Anatolia // J. Hazard mater. 2006. V.138. Pp. 401–408.
4. Piccolo A., Pietramellara G., Mbagwu JSC. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability // Geoderma. 1997. V. 75. Pp. 267–277.
5. Qiu J.-W., Tang X., Zheng Ch., Li Ya., Huang Ya. Copper complexation by fulvic acid affects copper toxicity to the larvae of the polychaete *Hydroides elegans* // Marine Environmental Res. 2007. V. 64. Pp. 563–573.
6. Stevenson F. J. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. New York : John Wiley&Sons, 1982. 443 p.
7. Камнева А. И., Платонов В. В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М. : Химия, 1990. 288 с.
8. Havelcova M., Mizera J., Sykorova I., Pekar M. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 161. Pp. 559–564.
9. Zhao P., Zhanbin Huang Zh., Wang P., Wang An. Comparative study on high-efficiency Pb(II) removal from aqueous solutions using coal and rice husk based humic acids // Journal of Molecular Liquids. 2023. V. 369. 120875.
10. Исмагилов З. Р., Смирнов В. Г., Малышенко Н. В., Жеребцов С. И. Сорбция гуминовыми веществами ионов металлов из водных растворов // Химия твердого топлива. 2023. № 5, С. 5–14.
11. Тайц Е. М. Методы анализа и испытания углей. М. : Недра, 1983. 301 с.
12. Votolin K. S., Zherebtsov S. I., Shpakodraev K. M., Malysenko N. V., Ismagilov Z. R. Composition of humic and fulvic acids from lignite // Coke and Chemistry. 2022. V. 65. № 5. Pp. 191–200. DOI: 10.3103/S1068364X2205004.
13. Votolin K. S., Zherebtsov S. I., Shpakodraev K. M., Malysenko N. V. Comparative studies of extraction products from brown coals // Solid Fuel Chemistry. 2024. V. 58. № 5. Pp. 353–363.
14. International Humic Substances Society. URL: <https://humic-substances.org/> (Дата обращения: 05.04.2025 г.)
15. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М. : Недра, 1972. 215 с.
16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. под ред. А. А. Мальцева. М. : Мир, 1965. 216 с.
17. Doskočil L., Burdíkova-Szewieczková J., Enev V., Kalina L., Wasserbauer J. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites // Fuel. 2018. V. 213. Pp. 123–132.
18. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М. : Химия, 2000. 408 с.
19. Xu J., Tan W., Xiong J., Wang M., Fang L., Koopal L.K. Cooper binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and conditional affinity spectra // Journal of colloid and interface Science. 2016. V.173. Pp. 141–151.
20. Лиштван И. И., Капущкий Ф. Н., Янута Ю. Г., Абрамец А. М., Стригуцкий В. П., Качанова Е. В. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлугуиновых комплексов // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. С. 391–397.
21. Ringqvist L., Öborn I. Copper and zinc adsorption onto poorly humified sphagnum and Carex peat // Water Research. 2002. V. 36. Pp. 2233–2242.
22. Erdogan S., Baysal F., Akba O., Hamamci C. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal // Polish Journal of Environ. Stud. 2007. V. 16. № 5. Pp. 671–675.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Жеребцов Сергей Игоревич, д.х.н., зав. лаб., г.н.с. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углей Сибирского отделения Российской академии наук», 650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18. ORCID: 0000-0001-9332-1353. e-mail: sizh@yandex.ru

Малышенко Наталья Васильевна, к.х.н., с.н.с. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», 650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18. ORCID: 0000-0003-2716-995X. e-mail: profkemsc@yandex.ru

Шпакодраев Кирилл Михайлович, к.х.н., с.н.с. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», 650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18. ORCID: 0000-0003-0509-5486. e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

Вотолин Константин Сергеевич, к.х.н., с.н.с. Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», 650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, 18. ORCID: 0000-0002-5377-8057. e-mail: votolin_ks@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Жеребцов Сергей Игоревич – концептуализация исследования, постановка исследовательской задачи, научный менеджмент.

Малышенко Наталья Васильевна – проведение эксперимента, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Шпакодраев Кирилл Михайлович – сбор и анализ данных, проведение эксперимента, выводы, написание текста.

Вотолин Константин Сергеевич – обзор соответствующей литературы, выводы, написание текста, проведение эксперимента.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

INTERACTION OF COPPER AND LEAD CATIONS WITH FRACTIONATED HUMIC ACIDS

Sergey I. Zherebtsov, Natalya V. Malyshenko,
Kirill M. Shpakodraev, Konstantin S. Votolin.

The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

* for correspondence: shpakodraevkm@mail.ru



Article info

Received:

17 April 2025

Accepted for publication:

15 November 2025

Accepted:

02 December 2025

Published:

22 December 2025

Keywords: Brown coal, humic acids, hyatomelanolic acids, humic acids, fulvic acids, IR, NMR spectroscopy, sorption capacity.

Abstract.

Humic acids (HA) were isolated from brown coals of the Tisul deposit of the Kansk-Achinsk basin (BCTS), its oxidized in-seam form (BCTSO) and the Tyulgan deposit of the South Ural coal basin (BCT). Based on solubility in hydrochloric acid and ethanol, the following humic acid fractions were obtained: hyatomelanolic (HmA), humic (HuA) and fulvic acids (FA). The highest yield for all fractions is characteristic of the naturally oxidized in-seam brown coal of the Tisul deposit (BCTSO): HA - 60.9% (of which HmA - 11.3%, HuA - 49.6% and FA - 9.6%) on daf of coal. Elemental analysis, IR and ^{13}C NMR spectroscopy methods showed that the HA fractions are similar in their chemical nature and have similar structural-group and functional composition. All humic acid fractions contain functional groups (carboxyl, carbonyl, hydroxyl) and structural fragments (aliphatic chains and aromatic rings) that characterize the composition and predetermine their properties. They differ in the content of functional groups and the degree of aromaticity. The sorption capacities (E) of HA, FA, HmA and HuA in relation to copper and lead cations were determined. It was shown that E for all fractions for Pb^{2+} cations exceeds the amount of sorbed Cu^{2+} cations. Fractions isolated from BCTSO brown coal exhibit higher sorption capacity for both Pb^{2+} and Cu^{2+} cations. The data obtained can be used to extract copper and lead cations from various environments

For citation: Zherebtsov S.I., Malysenko N.V., Shpakodraev K.M., Votolin K.S. Interaction of copper and lead cations with fractionated humic acids. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 6(172):50-58. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-6-50-58, EDN: NMONHA

REFERENCES

1. Lishtvan I.I., Bazin E.T., Gamayunov N.I., Terentyev A.A. Physics and chemistry of peat. M.: Nedra; 1989. 304 p.
2. Lishtvan I.I., Kruglitsky N.N., Tretinnik V.Yu. Physicochemical mechanics of humic substances. Minsk: Science and Technology; 1976. 304 p.
3. Pehlivan E., Arslan G. Comparison of adsorption of Yonge brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia. *J. Hazard mater.* 2006; 138:401–408.
4. Piccolo A., Pietramellara G., Mbagwu JSC. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. *Geoderma.* 1997; 75:267–277.
5. Qiu J.-W., Tang X., Zheng Ch., Li Ya., Huang Ya. Copper complexation by fulvic acid affects copper toxicity to the larvae of the polychaete *Hydroides elegans*. *Marine Environmental Res.* 2007; 64:563–573.
6. Stevenson F.J. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley&Sons; 1982. 443 p.
7. Kamneva A.I., Platonov V.V. Theoretical foundations of chemical technology of fossil fuels. Moscow: Chemistry, 1990. 288 p.
8. Havelcova M., Mizera J., Sykorova I., Pekar M. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of Hazardous Materials.* 2009; 161:559–564.
9. Zhao P., Zhanbin Huang Zh., Wang P., Wang An. Comparative study on high-efficiency Pb(II) removal from aqueous solutions using coal and rice husk based humic acids. *Journal of Molecular Liquids.* 2023; 369:120875.
10. Ismagilov Z.R., Smirnov V.G., Malysenko N.V., Zherebtsov S.I. Sorption of metal ions from aqueous solutions by humic substances. *Chemistry of solid fuels.* 2023; 5:5–14.
11. Taits E.M. Methods of analysis and testing of coals. Moscow: Nedra; 1983. 301 p.
12. Votolin K.S., Zherebtsov S.I., Shpakodraev K.M., Malysenko N.V., Ismagilov Z.R. Composition of humic and fulvic acids from lignite. *Coke and Chemistry.* 2022; 65(5):191–200. DOI: 10.3103/S1068364X2205004.
13. Votolin K.S., Zherebtsov S.I., Shpakodraev K.M., Malysenko N.V. Comparative studies of extraction products from brown coals. *Solid Fuel Chemistry.* 2024; 58(5):353–363.
14. International Humic Substances Society. URL: <https://humic-substances.org/> (Accessed: 05.04.2025)
15. Kukhareno T.A. Oxidized brown and hard coals in seams. Moscow: Nedra; 1972. 215 p.
16. Nakanishi K. Infrared spectra and structure of organic compounds. Translated from English. edited by A.A. Maltsev. Moscow: Mir; 1965. 216 p.
17. Doskočil L., Burdíkova-Szewieczková J., Enev V., Kalina L., Wasserbauer J. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel.* 2018; 213:123–132.
18. Kalabin G.A., Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and their processed products. Moscow: Chemistry; 2000. 408 p.
19. Xu J., Tan W., Xiong J., Wang M., Fang L., Koopal L.K. Cooper binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and conditional affinity spectra. *Journal of colloid and interface Science.* 2016; 173:141–151.
20. Lishtvan I.I., Kaputskiy F.N., Yanuta Yu.G., Abramets A.M., Strigutskiy V.P., Kachanova E.V. Humic acids: interaction with metal ions, structural features and properties of metal-humic complexes. *Chemistry for Sustainable Development.* 2006; 14:391–397.
21. Ringqvist L., Öborn I. Copper and zinc adsorption onto poorly humified sphagnum and *Carex* peat. *Water Research.* 2002; 36:2233–2242.
22. Erdogan S., Baysal F., Akba O., Hamamci C. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal. *Polish Journal of Environ. Stud.* 2007; 16(5):671–675.

© 2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Sergey I. Zherebtsov, D.Sc. (Chemistry), Head of Lab., Chief Researcher Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", 650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18. ORCID: 0000-0001-9332-1353. e-mail: sizh@yandex.ru

Natalya V. Malysenko, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of

Sciences", 650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18. ORCID: 0000-0003-2716-995X. e-mail: profkemsc@yandex.ru

Kirill M. Shpakodraev, PhD, Senior Researcher Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", 650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18. ORCID: 0000-0003-0509-5486. e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

Konstantin S. Votolin, PhD, Senior Researcher Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", 650000, Russia, Kemerovo, Sovetsky Ave., 18. ORCID: 0000-0002-5377-8057. e-mail: votolin_ks@mail.ru

Contribution of the authors:

Sergey I. Zherebtsov – conceptualization of the study, formulation of the research problem, scientific management.

Natalya V. Malysenko – conducting the experiment, collecting and analyzing data, conclusions, writing the text.

Kirill M. Shpakodraev – data collection and analysis, experiment, conclusions, writing the text.

Konstantin S. Votolin – review of relevant literature, conclusions, writing the text, conducting the experiment.

All authors have read and approved the final manuscript.

