



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени  
М.В.ЛОМОНОСОВА  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

|                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| <u>Направление</u>   | <u>05.03.01 ГЕОЛОГИЯ</u> |
| <u>Специальность</u> | <u>ГЕОХИМИЯ</u>          |
| <u>Кафедра</u>       | <u>ГЕОХИМИЯ</u>          |

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ  
БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**Оценка трансформации гуминовых кислот в процессе  
гидропиролиза**

**Русакова Мария-Анна**

Заведующий кафедрой:  
д.г.-м.н., профессор Борисов М.В.

Научный руководитель:  
к.б.н., н.с. Дроздова О.Ю.

Рецензент:  
к.б.н., в.н.с. Дёмин В.В.

**Москва  
2021**

# Оглавление

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>   | <b>4</b>  |
| 1.1. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА И ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ .....   | 4         |
| 1.2. СВОЙСТВА И ФУНКЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ .....  | 5         |
| 1.3. ГИДРОПИРОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....  | 9         |
| <b>2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>  | <b>13</b> |
| 2.1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ .....  | 13        |
| 2.2. МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТА .....   | 14        |
| 2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....   | 15        |
| 2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ.....                              | 15        |
| 2.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЦВЕТНОСТИ ( $Q_{4/6}$ ) .....                               | 16        |
| 2.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ.....                                  | 17        |
| 2.3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП.....                                     | 17        |
| 2.3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВЫДЕЛЯЕМОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА.....                             | 18        |
| 2.3.6. ВЫЧИСЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ .....   | 19        |
| <b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....</b>  | <b>23</b> |
| 3.1. ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ХОДЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....                       | 23        |
| 3.2. ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЦВЕТНОСТИ В ХОДЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....                             | 24        |
| 3.3. ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В ХОДЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .                    | 25        |
| 3.4. ИЗМЕНЕНИЕ КОЛИЧЕСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ХОДЕ<br>ЭКСПЕРИМЕНТОВ..... | 28        |
| 3.5. КОЛИЧЕСТВО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ В ХОДЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....                   | 29        |
| 3.6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОИСХОДЯЩЕГО ПРОЦЕССА .....                                    | 30        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>   | <b>31</b> |
| <b>ВЫВОДЫ.....</b>  | <b>32</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>  | <b>33</b> |

## Введение

Органические вещества (ОВ) образующиеся в верхних частях земной коры, далее вовлекаются в ее более глубокие зоны, в результате чего могут участвовать в химических процессах, происходящих при высоких температурах, например, к образованию гидротермальных рудных месторождений. Для решения вопроса об участии ОВ в переносе металлов в гидротермальных системах необходимы данные по кинетике деструкции различных ОВ при повышенных температурах и сопоставление этих данных с возможным временем их пребывания в гидротермальных системах (Банникова, 1990).

Гуминовые вещества широко распространены в природе и являются главным органическим компонентом почв. Для гумусовых кислот характерна высокая биохимическая и термодинамическая устойчивость, что обуславливает их определяющую роль в миграции элементов. Гуминовые кислоты (ГК) имеют множество различных функций, например, они образуют прочные растворимые комплексные соединения с ионами металлов, тем самым повышая миграционную способность металлов в земной коре (Варшал и др., 1984).

*Целью работы* было исследование процесса гидропиролиза гуминовых кислот и оценка их термической устойчивости.

Для достижения цели были поставлены следующие *задачи*:

- проведение кинетических экспериментов по гидропиролизу растворов ГК с различной исходной концентрацией (от 0,4 до 1 г/л) при 250°C;
- проведение кинетических экспериментов по гидропиролизу растворов ГК с концентрацией 1 г/л при 150°C, 200°C и 250°C;
- определение содержания гуминовой кислоты и её свойств (степень конденсированности, количество функциональных групп, молекулярно-массовые распределения) до и после гидропиролиза;
- определение количества углекислого газа, выделяющегося при гидропиролизе ГК;
- расчёт кинетических параметров проходящих процессов;
- обработка и обобщение полученных данных.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю Дроздовой О.Ю. за чуткое и умелое руководство на каждом этапе работы, за подробные ответы на любые вопросы и помощь в написании работы, профессору Бычкову А.Ю. за помощь в постановке экспериментов с автоклавами и консультацию по вопросам, связанными с расчетами кинетических параметров.

# 1. Обзор литературы

## 1.1. Гуминовые вещества и гуминовые кислоты

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, содержание которых составляет до 80% от общего содержания органического вещества в почвах и природных водах (Перминова, 2000). Основными источниками ГВ являются: речные воды (до 20 мг/л), болотные воды (до 300 мг/л), почвы (1-12%), торф (до 40%) и бурые угли (до 85%) (Орлов, 1992). Наиболее богатыми источниками являются бурые угли (Скрипкина, 2018). Гуминовые вещества (от лат. humus – земля, почва) были впервые выделены из торфа немецким ученым Ф. Ахардом в 1786 году и уже более 200 лет изучаются учеными разных стран (Орлов, 1997).

Природные ГВ являются продуктами результата разложения растительных и животных остатков (лигнина, целлюлозы, аминокислот и полифенолов) под воздействием химических и биологических процессов (Попов, 2004). ГВ подразделяют на гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и гумин. Фульвокислоты растворимы в любой среде; ГК нерастворимы в сильнокислой среде (при pH <2), но растворимы в щелочах; а гумин – нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах остаток (Malcolm, 1990). Есть мнение, что фульвокислоты и гумин всего лишь «обломки» гуминовых кислот, образовавшиеся в ходе необратимых процессов (Добровольский, 2011).

Первое упоминание о гуминовых кислотах было в журнале «Прикладная химия» 1938 года о действии гуминовых кислот на проростки растений, ими занималась профессор Л.А. Христева (1938). ГК являются отличным естественным и органическим способом снабжения растений и почвы концентрированной дозой необходимых питательных веществ, витаминов и микроэлементов. Это сложные молекулы, которые естественным образом существуют в почвах, торфах, океанах и пресных водах.

Гуминовые кислоты могут иметь окраски от коричневой до желтой, при высушивании становятся почти черными. Они растворимы только в щелочных растворах и слабо гидролизуются. При растворении в щелочи образуют темно-коричневый раствор.

## 1.2. Свойства и функции гуминовых кислот

Гуминовые кислоты – органические высокомолекулярные соединения, структура которых очень разнообразна. Их состав переменчив из-за разнообразия факторов, влияющих на их образование, и произвольный характер синтеза в целом. Если разбирать элементный состав гуминовых кислот, то можно отметить, что более 90% по массе они состоят из углерода, кислорода и водорода. В оставшиеся 10% входят азот, кремний, фосфор, сера, щелочные металлы – натрий и калий, а также алюминий, магний, железо и ряд тяжелых металлов (Орлов, 1990). По соотношению элементный состав ГК существенно зависит не только от их происхождения, но также от истории и места образования (Tate et al., 1990). Например, содержание ароматического углерода в почвенных ГК растёт с увеличением степени гумификации, и достигает максимум 70% общего углерода (Скрипкина, 2018).

Элементный состав мало чего говорит о функциях и способностях ГК, нагляднее будет рассмотреть структуру предполагаемой молекулы. Структуру гуминовых кислот разбивают на «ядро» и «периферию» по способности гидролизаться: «периферийная» часть способна, «ядерная» - нет (Глебова, 1985). Также они отличаются по разным функциональным группам и типам углеродного скелета. За счет многообразия функциональных групп гуминовые кислоты имеют разные конформации, от которых сильно меняется их реакционная способность. Например, при низком рН гуминовые кислоты имеют форму «снежного кома», а при повышении щелочности молекулы гуминовых кислот вытягиваются (Swift, 1989).

Но полную и однозначную формулу ГК вывести невозможно, потому что гумусовые кислоты относятся к соединениям переменного состава. К настоящему времени предложено несколько формул строения гуминовых кислот, но все они имеют гипотетический характер (рис. 1), отражая в той или иной мере подробно накопленные экспериментальные данные (Орлов, 1990).

ГК играют значительную роль в миграции химических элементов, в основном из-за наличия в них карбоксильных и фенольных групп, способных образовывать прочные комплексные соединения ГК с тяжелыми металлами (Иванов и др., 2007). Также, на свойство комплексообразования с тяжелыми металлами влияют азотсодержащие группы ГК, такие как аминокислоты и гетероциклы (Скрипкина, 2018). Помимо металлов, гуминовые кислоты способны образовывать связи с токсичными органическими соединениями и, тем самым, детоксицировать их (Нечаев, 2014).

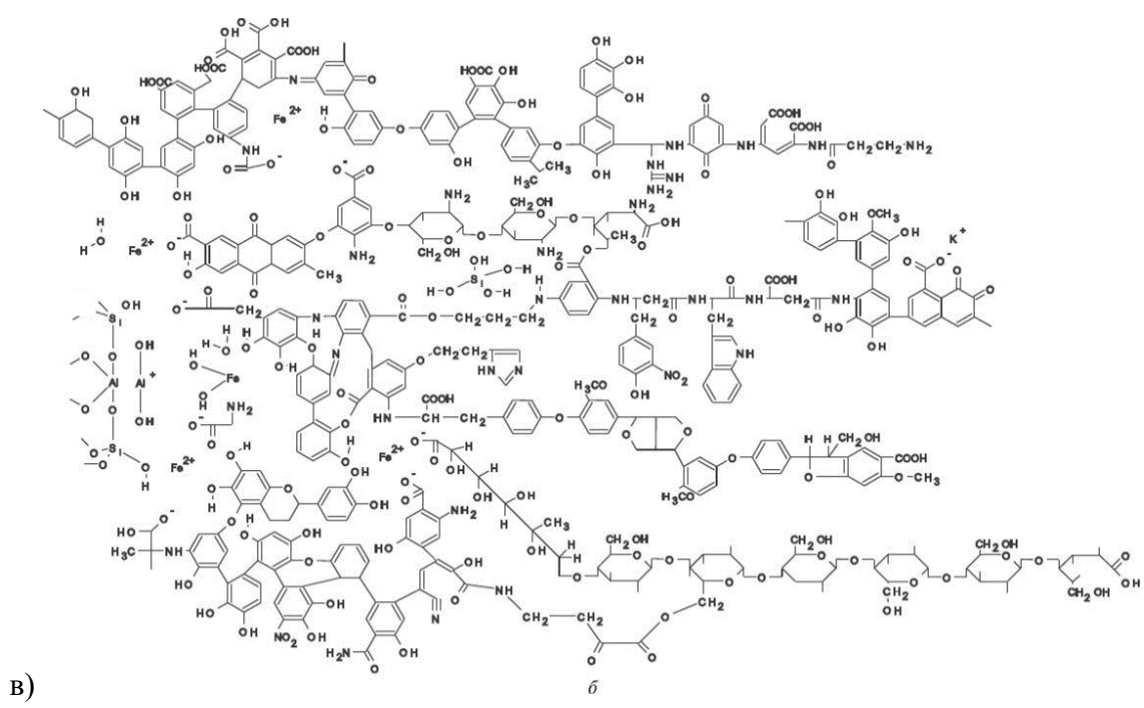
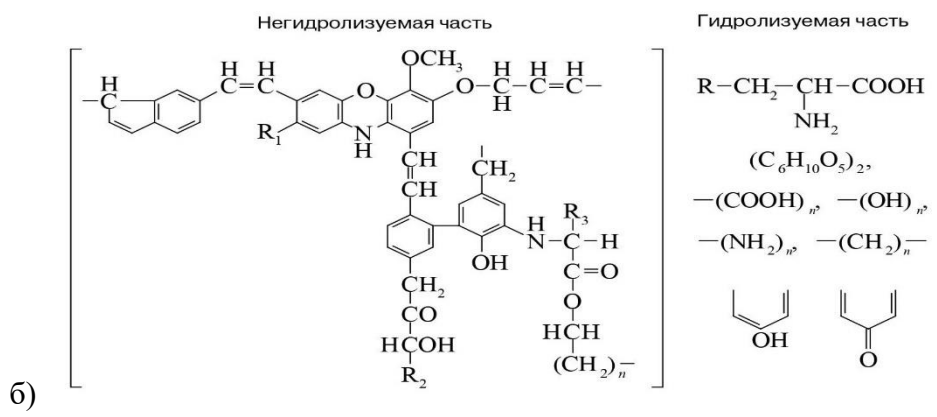
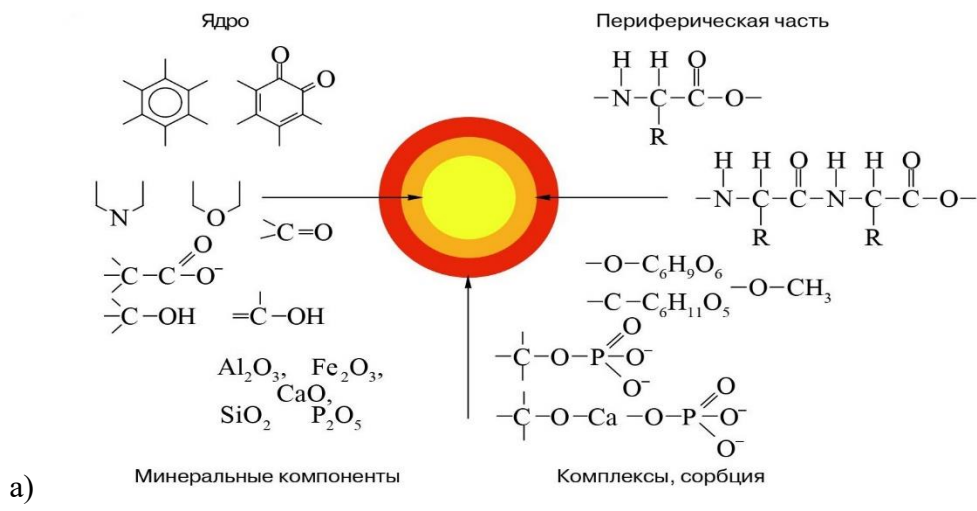


Рис. 1. Блок-схема гуминовой кислоты по Мистерски и Логинову (а), гипотетическая формула гуминовой кислоты по Орлову (б) (Орлов, 1997), гипотетический структурный фрагмент гумусовых кислот (в) (Kleinhetzel, 1970)

Нахождение молекулярных масс и формы частиц гумусовых кислот является сложной задачей из-за специфических свойств гуминовых кислот. Их молекулярные параметры приходится оценивать не одним, а несколькими показателями, последовательно характеризующими степень сложности вещества и системы. Такими показателями могут являться: минимальная молекулярная масса, структурная ячейка, молекула ГК, простые ассоциаты молекул (димеры и т. д.), сложные ассоциаты (мицеллы или агрегаты).

Сейчас для ГВ определяют основные физико-химические характеристики, например, молекулярно-массовое распределение, на основании которого можно рассчитать средневесовую молекулярную массу (Бамбалов, Беленькая, 1998). Также проводится определение молекулярной массы ГК методами спектрофотометрии и хроматографии. Для изучения молекулярно-массового распределения ГК использовался хроматографический метод анализа, точнее – эксклюзионная (гельпроникающая) хроматография, для определения относительной молярной массы (Дьячков, 1979). Определение молекулярно-массового распределения данным методом основано на размерном (стерическом) эффекте: низкомолекулярные вещества проникают глубже в поры стационарной фазы, что приводит к большему времени удержания. Макромолекулы же не могут глубоко проникать в поры стационарной фазы и достигают конца хроматографической колонки в более короткие сроки (Скрипкина, 2018).

ГВ взаимодействуют с электромагнитными колебаниями, образуя сложные спектры поглощения в широком диапазоне длин волн. Лучше всего изучены спектры поглощения гуминовых и фульвокислот в интервале 240-750 нм – так называемые электронные спектры поглощения (Орлов, 1985).

Спектры поглощения гумусовых кислот представляют собой кривые, монотонно убывающие по мере увеличения длины волны. Растворы гумусовых кислот подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I(l) = I_0 e^{-k l}, \quad (1)$$

где  $I(l)$  — интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной  $l$  (в см),  $I_0$  — интенсивность света на входе в вещество,  $k$  — показатель поглощения. Отклонения от этого закона вследствие рассеяния света могут наблюдаться при высоких концентрациях (Орлов, 1974). С учетом понятия оптической плотности закон Бугера – Ламберта – Бэра записывается в виде:

$$D = \chi C l, \quad (2)$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора,  $C$  — концентрация раствора,  $\chi$  — молярный показатель поглощения, численно равный оптической плотности раствора при концентрации 1 моль/л и  $l = 1$  см.

Для гумусовых кислот как полидисперсных систем вместо  $\chi$  используют  $E$ -величину (коэффициент экстинкции), которая рассчитывается аналогично, но на произвольную выбранную единицу концентрации.

У гуминовых кислот оптическая плотность не зависит от pH среды. Цвет гумусовых кислот обусловлен системой сопряжённых двойных связей, также на него оказывают влияние функциональные группы, замещающие водород в ароматических и алифатических фрагментах (Орлов, 1974). Нагревание способствует снижению оптической плотности гумусовых кислот, общий вид спектра при этом не меняется (Варшал и др., 1993).

Причиной изменения окраски может быть окисление препаратов или их гидролиз. Рассеяние света также искажает результаты измерения оптических плотностей, в некоторых случаях может изменять форму спектрофотометрической кривой. Для получения правильных значений величины оптической плотности вводят поправки в соответствующие формулы, либо экстраполируют отношения оптических плотностей к длине кюветы (Нечаев, 2014).

Методом инфракрасной спектроскопии можно установить присутствие важнейших атомных групп и типов связей в гумусовых веществах. Происхождение полос поглощения в инфракрасной области связано с колебаниями отдельных атомных групп или вращением молекулы в целом. ИК-спектры специфических гумусовых веществ имеют характерный облик и постоянный набор полос поглощения, позволяющий отличить ГК и ФК от соединений других классов (Орлов и др., 2002).

У гуминовых кислот выделяют пять основных функций в биосфере – аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную и физиологическую (Орлов, 1993):

1. Аккумулятивная отвечает за накопление питательных элементов и органических соединений, служащих источником питательных элементов и энергии для растений и микроорганизмов. Запасы элементов могут сохраняться более сотен лет, а возраст самих гуминовых кислот – более тысячи. Однако, аккумулятивной функции слегка противоречит транспортная.
2. Транспортная функция способствует миграции растворимых и химических устойчивых соединений, по механизму не похожую на транспорт молекул и ионов в живых клетках.



3. Регуляторная функция обеспечивает регулирование большинства главных функций почвы, включая ее окраску и температуру. Так же считается, что гуминовые вещества являются основой почвенной структуры.
4. Протекторная функция изучена не так хорошо, как другие. Гуминовое вещество защищает почву от засухи или чрезмерного увлажнения, а также от других неблагоприятных явлений.
5. Физиологическая функция гуминовых веществ способствует улучшению дыхания растений, подпиткой семян аминокислотами, так же способствует насыщению растений витаминами.

В основе большинства перечисленных выше функций лежит невероятная реакционная способность гуминовых кислот с минеральными компонентами, что позволяет им активно участвовать в геохимических процессах, протекающих в экосистемах (Stevenson, 1982; Орлов, 1992). Для объяснения и прогнозирования химической активности ГК по отношению к тяжелым металлам необходимо знать содержание основных функциональных групп. Для решения данной задачи используют потенциометрическое титрование (Сиггиа, Ханна, 1983).

### 1.3. Гидропирилиз органических веществ

Гидропирилиз – термическое разложение, которое происходит, когда органические соединения нагреваются до высоких температур в присутствии воды. Так же этот процесс используют при переработке нефти (Pennisi, 1993) и её синтезе. По сравнению с обычным пирилизом или крекингом, гидропирилиз считается более эффективным, так как позволяет удалять кислород и воду при синтезе биотоплива (He et al, 2020).

К настоящему времени проведены исследования гидропирилиза различных веществ, в том числе и тех из которых обычно выделяют препараты гуминовых веществ (уголь, торф, лигнин и т.д.). Так, например, при изучении гидропирилиза бурого угля (500°C, давление водорода 10 МПа, железосодержащий катализатор) показано, что степень его трансформации составляет 63,5%: из них 31% - жидкие углеводороды, 31,8% - газы, 0,7% - асфальтены (Кузнецов и др., 2010).

В работе посвященной исследованию гидропирилиза лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы (He et al, 2020) предложены возможные реакции, происходящие при каталитическом ( $Rh/ZrO_2$ ) процессе гидропирилиза биомассы при 500°C (рис. 2).

На данный момент имеются данные по изучению устойчивости фульвокислот в гидротермальных условиях (Варшал и др., 1984). Эксперименты проводились с фульвокислотами с концентрациями 1,1 – 1,3 г/л при температурах от 100 до 250°C, для определения концентраций использовался метод спектрофотометрии при длине волны 250 и 420 нм. В результате серии экспериментов была получена зависимость термического разложения от температуры и продолжительности опыта (рис. 3).

Было показано, что под воздействием температуры фульвокислоты могут полностью разлагаться, вплоть до  $\text{CO}_2$ , и конденсироваться до образования осадка. Двойственная способность фульвокислот с одной стороны позволяет образовывать растворимые комплексы с рудными элементами, с другой - продукты конденсации фульвокислот способны взаимодействовать с ионами металлов, то есть способны их накапливать (Варшал и др., 1993).

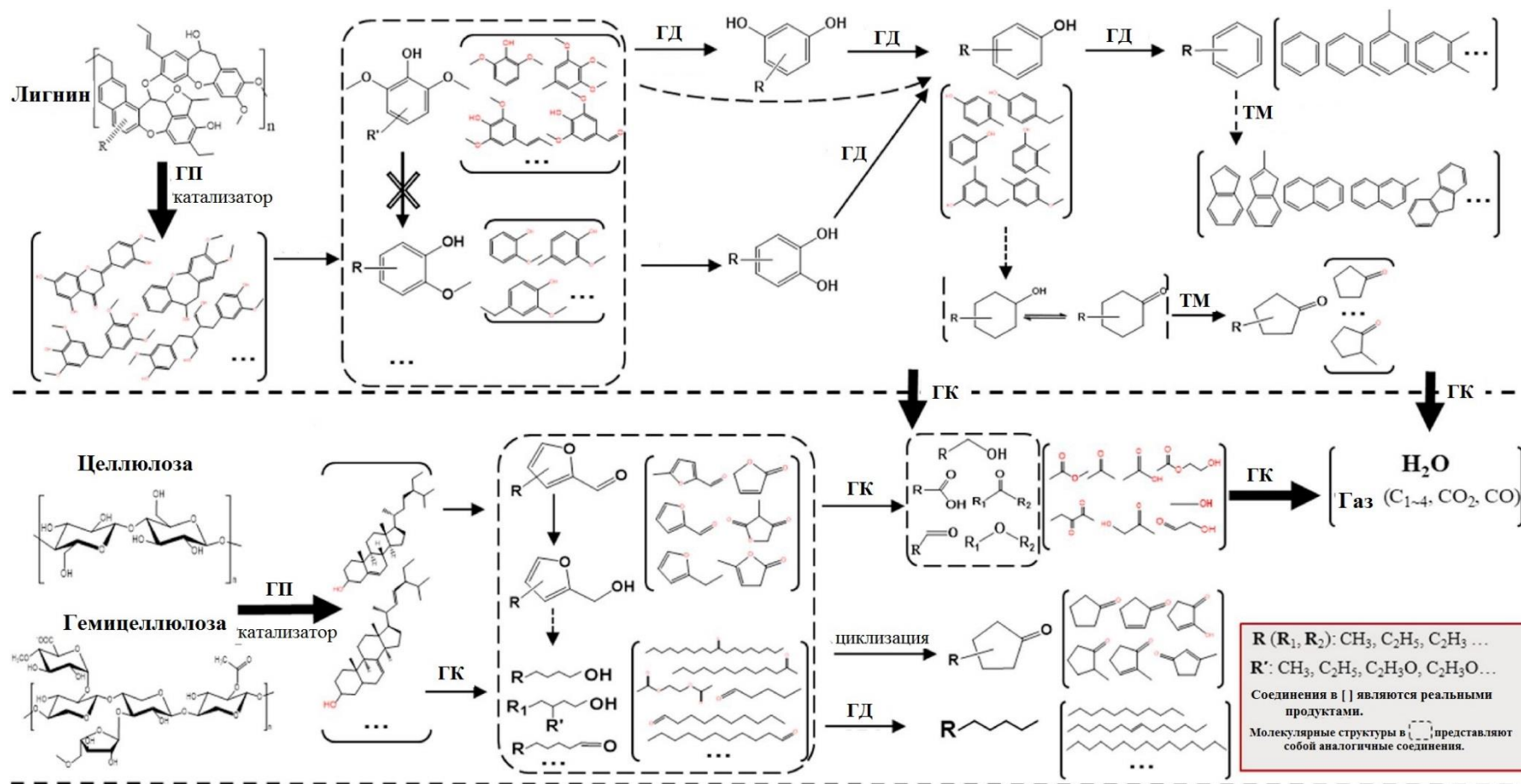


Рис. 2. Возможные реакции, происходящие при каталитическом ( $Rh/ZrO_2$ ) процессе гидропириза биомассы при 500 °С (He et al., 2020). ГП – гидропириза, ГК – гидрокрекинг, ГД – гидродеоксигенация, ТМ – трансметилование.

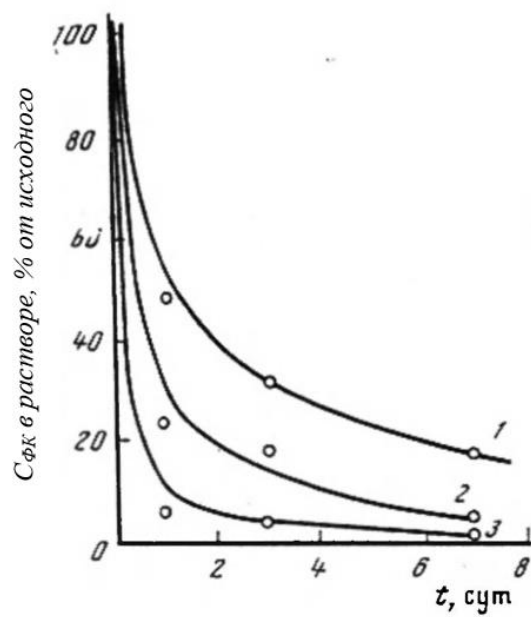


Рис. 3. Зависимость степени термодинамической деструкции ФК от продолжительности опыта (1 – при 100°C, 2 – при 200°C, 3 – при 250°C) (из: Варшал и др., 1984)

## 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Объект исследования

В экспериментах использовали коммерческий препарат «Powhumus» (гумат калия из леонардита, производства «Humintech GmbH», Германия). Характеристики данного препарата приведены в работе Семенова (2009) (табл. 1, рис. 4).

Таблица 1. Элементный состав исследуемого препарата «Powhumus» (Семенов, 2009)

| Зола,<br>% | C      | H   | N   | O    |
|------------|--------|-----|-----|------|
|            | мас. % |     |     |      |
| 26,8       | 51,5   | 4,2 | 1,5 | 42,8 |

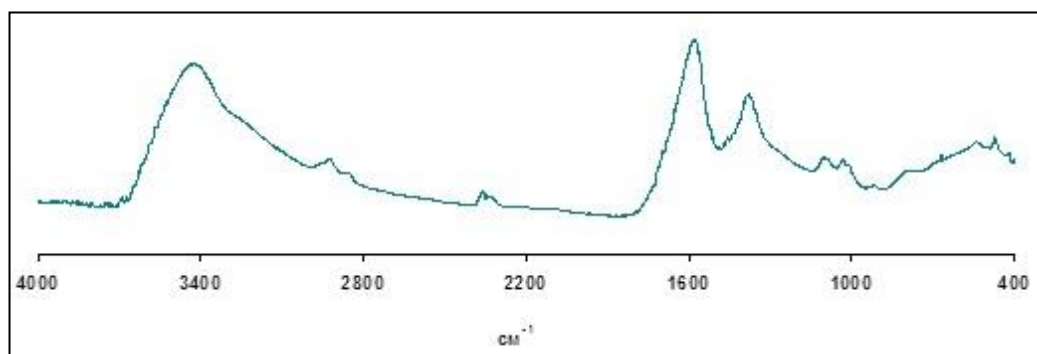


Рис. 4. ИК-спектр исследуемого препарата «Powhumus» (Семенов, 2009)

Вид ИК-спектров исследуемого препарата содержит характерные для гуминовых кислот полосы поглощения (рис. 4), например: очень широкая и хорошо выраженная полоса при  $3390\text{ см}^{-1}$  (обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп), полосы поглощения при  $2920$  и  $2860\text{ см}^{-1}$  (связанные с валентными колебаниями  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп, соответственно), полоса при  $1610\text{ см}^{-1}$  (вызываемая колебаниями ароматических  $\text{C}=\text{C}$  связей, возможно, сопряженных с карбонильными группами), полоса при  $1380\text{ см}^{-1}$  (рассматриваемая, как доказательство присутствия метильных групп), небольшие пики в области  $1050\text{-}1080\text{ см}^{-1}$  (связаны с наличием полисахаридов).

## 2.2. Методика постановки эксперимента

По 10 мл раствора ГК заливали в автоклавы, которые выдерживались в специальной печи, способной поддерживать постоянные температуры с погрешностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , при разных температурах (150, 200 и  $250^{\circ}\text{C}$ ). Исходная концентрация ГК составляла 1 г/л, раствор готовили путем растворения 0,2505 г препарата ГК в 250 мл 0,1М NaOH. Для экспериментов с разными начальными концентрациями исходный раствор разбавляли водой в несколько раз. Через определенное время автоклавы доставали и быстро охлаждали. После вскрытия автоклавов пробы растворов отбирались в полипропиленовые пробирки. Для оценки трансформации гуминовой кислоты определяли её содержания в растворах до и после нагревания.

В экспериментах использовались автоклавы, способные выдерживать высокие температуры и давления, до  $900^{\circ}\text{C}$  и 1000 МПа соответственно. Автоклавы для гидротермального синтеза делают из высококачественных сталей и покрывают эмалью или другим устойчивым покрытием. Они имеют цилиндрическую форму и отверстие с одного конца, которое закрывается «пробкой» с резьбой аналогичного с цилиндром состава, сверху дополнительно фиксируется гайкой. Пробка прикручивается довольно плотно, чтобы создать герметичные условия, позволяющие изолировать вещество в системе (рис. 5).

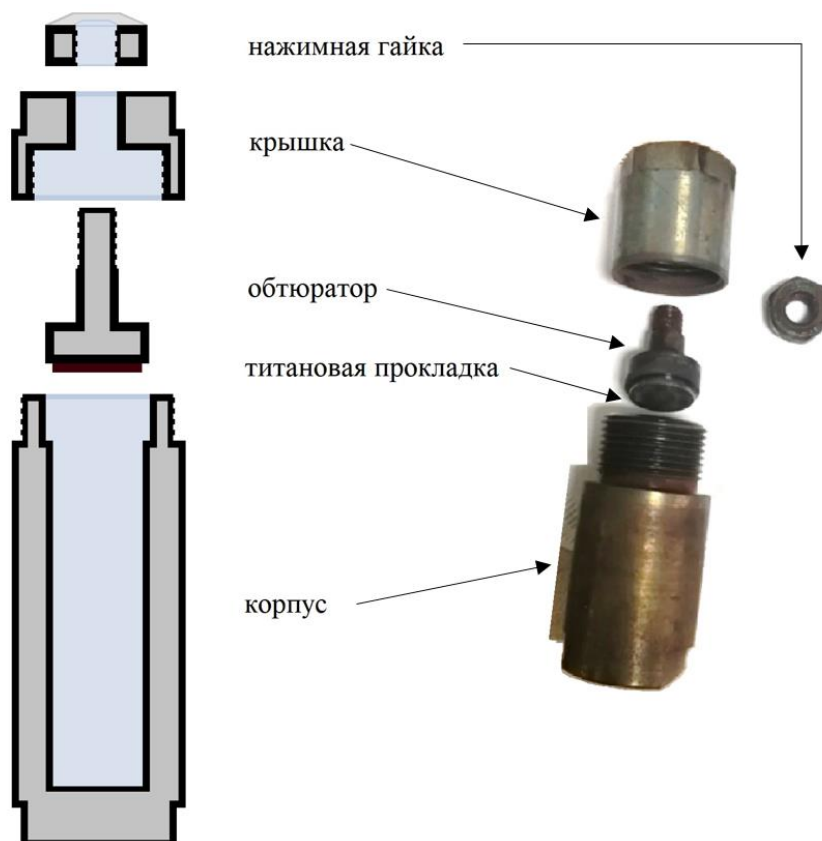


Рис. 5. Схема (слева) и фото автоклава (справа)

Было проведено несколько серий экспериментов при разных температурах. Например, при 150°C, 200°C и 250°C проводились эксперименты длительностью от нескольких часов до недели. Однако, при 250°C было проведено две дополнительные серии экспериментов, первая – автоклавы ставили на 1, 3, 5, 8 и 24 часа, и вторая – на 20 и 40 минут, 1 и 1,5 часа.

## 2.3. Методы исследования

### 2.3.1. Определение содержания гуминовых кислот в растворе

Содержания гуминовых кислот в пробах определяли по реакции комплексообразования их с красителем Толуидиновый синий -  $C_{15}H_{16}ClN_3S$  (Sheng et al., 2007). Метод основан на образовании комплексов гуминовых веществ с красителем Толуидиновый синий, которые способны уменьшить абсорбцию на длине волны 630 нм (рис. 6).

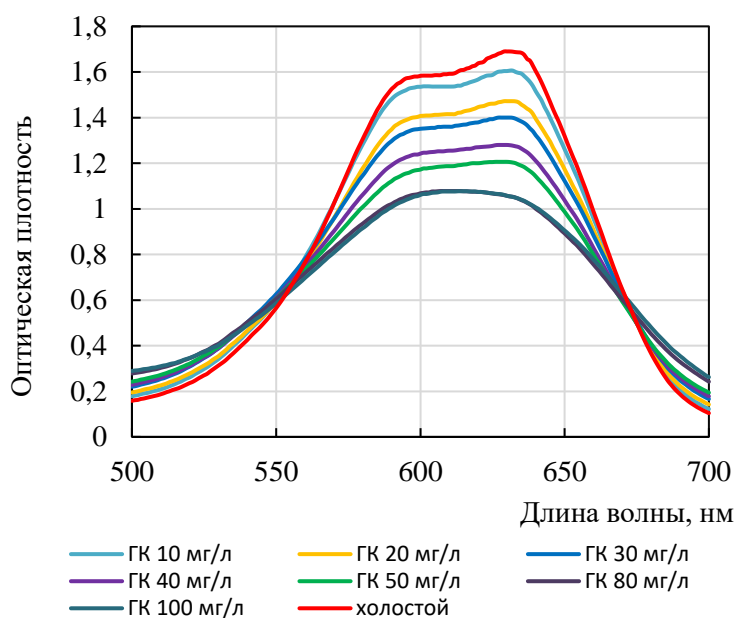


Рис. 6. Спектры растворов ГК с красителем Толуидиновый синий

Раствор Толуидинового синего с концентрацией 0,15 ммоль/л и цитратно-фосфатный буфер рН 7,0 добавляли в 10 мл пробирку по 0,5 и 1,25 мл соответственно, а также 0,25 мл ЭДТА 0,25 М. Далее добавляли 1 мл дистиллированной воды (в холостую пробу) или исследуемого образца. Приготовленный раствор тщательно перемешивали и держали при комнатной температуре 20 минут. Затем проводили измерения оптической плотности на спектрофотометре Portlab 511 UV/Vis. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны 630 нм в пластиковой кювете; предварительно обнуляя фон, измеряя пропускание с дистиллированной водой.

Калибровка проводилась с ГК концентрацией от 5 до 40 мг/л, так как при концентрации менее 5 мг/л погрешность определения очень высокая. Верхний предел ограничен линейным участком зависимости интенсивности от концентрации, после 50 мг/л зависимость становится нелинейной (рис. 7).

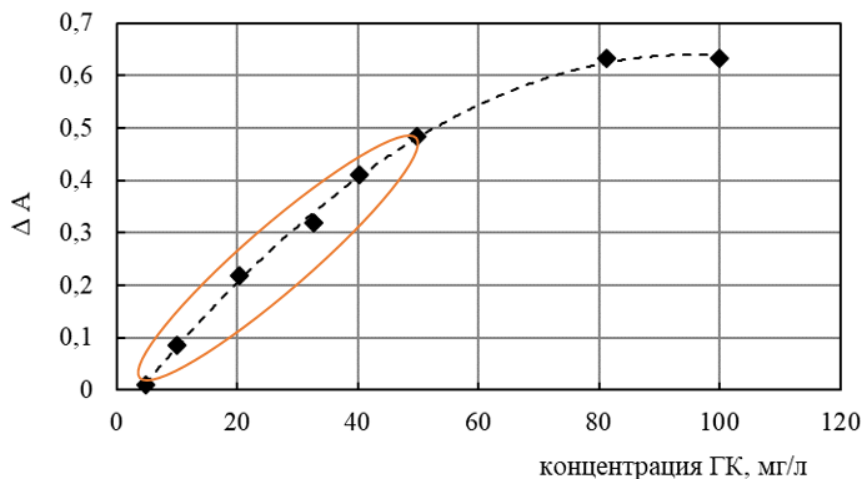


Рис. 7. Зависимость  $\Delta A$  от концентрации ГК в растворе

После измерений рассчитывали разницу оптических плотностей  $\Delta A = A_0 - A$ , где  $A_0$  – оптическая плотность холостого образца,  $A$  – оптическая плотность пробы. Строился калибровочный график зависимости  $\Delta A$  от растворов ГК с известной концентрацией (рис. 8).

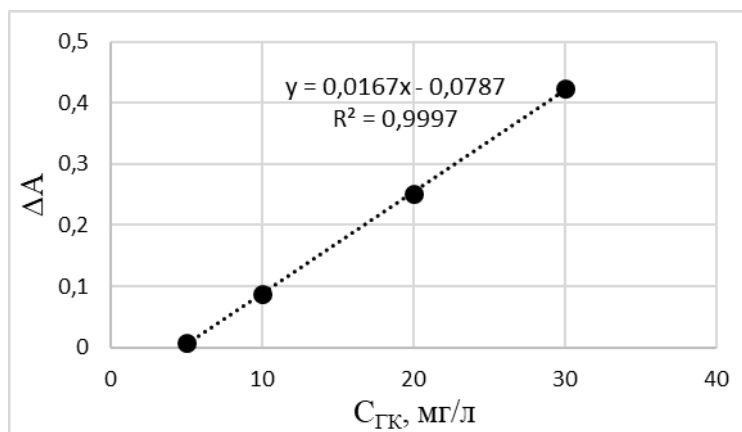


Рис. 8. Градуировочный график для определения концентрации ГК

### 2.3.2. Определение коэффициента цветности ( $Q_{4/6}$ )

Для оценки характеристики растворенных ГК использовался спектр поглощения на 465 и 665 нм, точнее отношение оптических плотностей ( $E_{465}/E_{665}$ ), которое принято называть коэффициентом цветности  $Q_{4/6}$  (Кононова, Бельчикова, 1950; Мамонтов и др., 2012). На основании показателя  $E_{465}/E_{665}$  можно судить о степени конденсированности молекул ГК –



степени гумификации, что позволяет определить изменение соотношений алифатической и ароматической частей при разном времени и температурах нагревания.

Полный спектр снимался в кварцевой кювете шириной 1 см на спектрофотометре Portlab 511 UV/Vis, раствор был предварительно разведен для более качественного определения интенсивности поглощения.

### 2.3.3. Определение молекулярно-массовых распределений

Для определения распределения молекулярных масс ГК использовался метод высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (Agilent 1100, Agilent Technologies) с диодно-матричным детектором и системой обработки данных ChemStation (LCChem). Используемые параметры хроматографического процесса были следующими: колонка TSK-2000SW 7,5 × 60 (Tosoh Bioscience), элюент 0,1 М фосфатно-натриевый буферный раствор (рН 7), 0,1% додецилсульфат натрия, скорость потока элюента 0,75 мл / мин., длин волны сканирования 280 и 465 нм. Колонку калибровали с использованием смеси глобулярных белков (Pharmacia) с массами от 12,5 до 67,0 кДа.

По полученным данным рассчитывали средневесовые молекулярные массы ( $M_w$ ) гуминовых кислот:

$$M_w = \frac{\sum n_i \times M_i^2}{\sum n_i \times M_i}, \quad (3)$$

где  $n_i$  – число  $i$ -тых молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

### 2.3.4. Определение количества функциональных групп

Для объяснения и прогнозирования химической активности ГК необходима информация о количественном содержании основных функциональных групп. Среди которых самые распространенные и обладающие кислотными свойствами, можно разделить на три подгруппы по рН. В интервале рН 2,5-6,0 титруются карбоксильные группы периферийной части, при рН 6,9-9,5 – карбоксильные группы при ароматическом кольце, при рН 10-11 – фенольные группы (Скрипкина, 2018).

Количество функциональных групп определяли методом потенциометрического титрования (Заварзина и Демин, 1999). Объем раствора составлял 20 мл. Сначала проводили обратное титрование (от рН 12,5 до 3,0, титрант 0,1 н. HCl), затем сразу прямое (от рН 3,0 до

11,5, титрант 0,1 н. NaOH). Титрант добавляли аликвотами объёмом 0,05 мл. Измерения pH раствора проводили с на pH-метре (Эконикс эксперт-001, Россия).

### 2.3.5. Определение количества выделяемого углекислого газа

Количество выделяемого в ходе экспериментов CO<sub>2</sub> проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Хроматэк). Калибровка проводилась атмосферным воздухом, с принятым содержанием CO<sub>2</sub> 0,03 % об.

После окончания экспериментов растворы быстро отбирали в виалы и герметично их закрывали до проведения анализа. Перед проведением анализа, в герметично закрытые виалы, содержащие 0,75 мл 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отбирали по 1 мл пробы (рис. 9, виалы 1 и 2) при помощи шприца. После подкисления щелочного раствора ГК до pH ~ 3 происходило выделение газа, концентрацию которого измеряли.

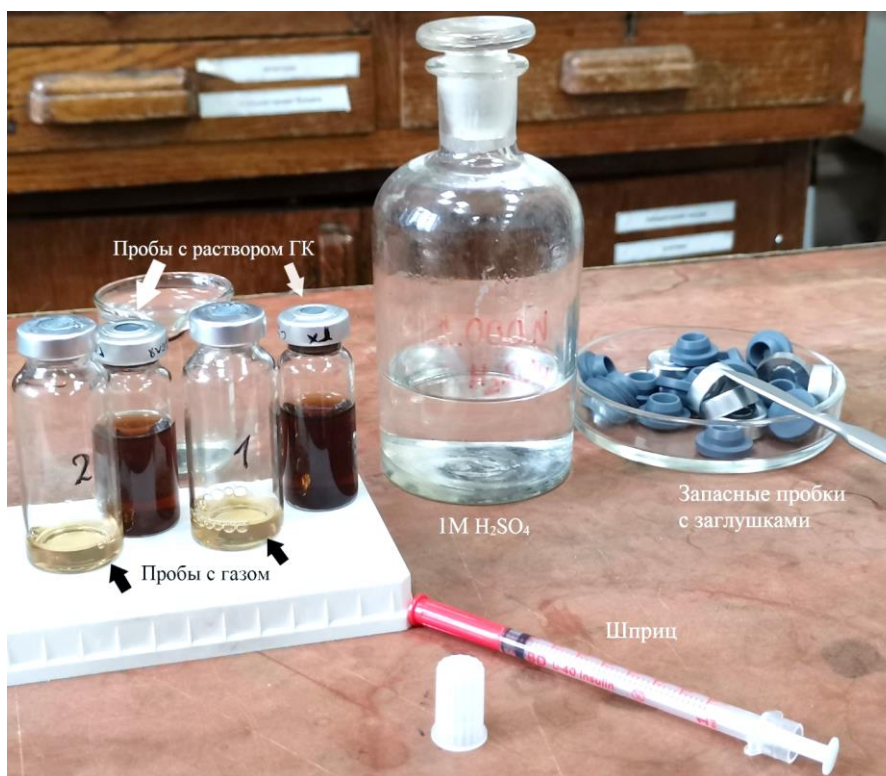


Рис. 9. Инструменты для подготовки растворов к газовой хроматографии

Также, были проведены измерения CO<sub>2</sub> в составе воздушной фазы, отобранной из автоклавов после окончания экспериментов. Газовую фазу отбирали в виалу, заполненную насыщенным раствором NaCl.

Количество HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе определяли методом потенциометрического титрования (Аринушкина, 1970).

### 2.3.6. Вычисление кинетических параметров

По полученных данным были рассчитаны кинетические параметры происходящей реакции дегградации ГК.

Для определения константы скорости для реакции первого порядка был построен график зависимости логарифма концентрации от времени для 150°C, 200°C и 250°C (рис. 10). Константы скорости определялись по углу наклона прямой (Неформальная кинетика, 1985).

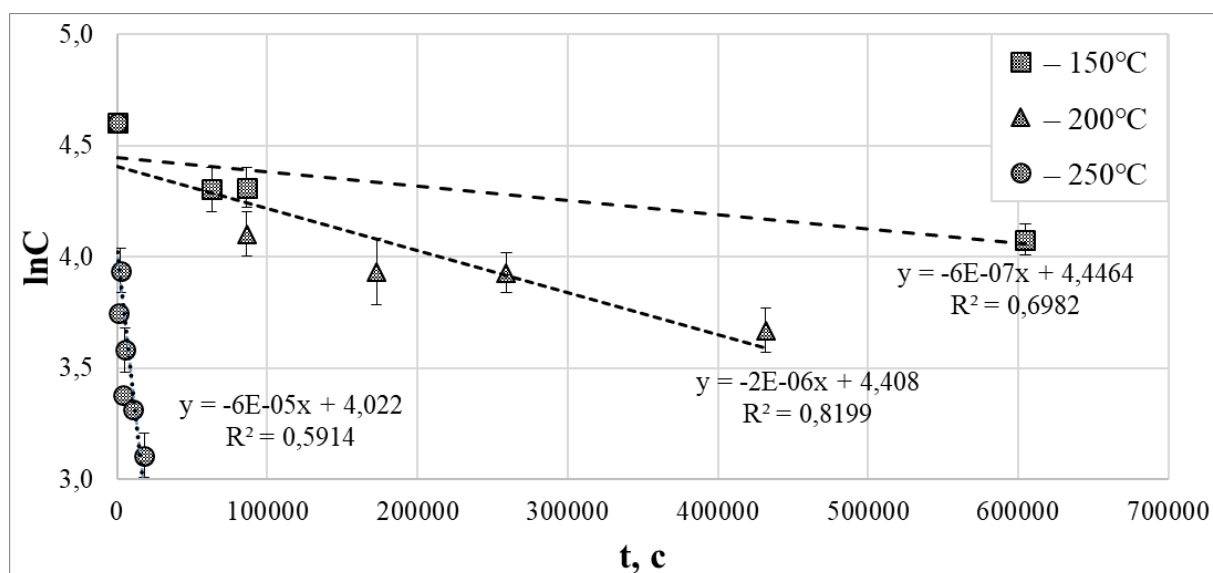


Рис.10. График зависимости логарифма концентрации ( $\ln C$ ) от времени ( $t$ ) для 150°C, 200°C и 250°C

Для количественного описания зависимости константы скорости химической реакции от температуры использовали уравнение Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \quad (4)$$

где  $E_a$  – энергия активации (Дж/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль\*К),  $T$  – абсолютная температура (К),  $A$  – предэкспоненциальный коэффициент, учитывающий вероятность и число столкновений (частотный фактор),  $k$  – константа скорости реакции ( $\text{с}^{-1}$ ).

По константам скорости реакции вычисляли энергию активации, построив их зависимость от температуры в Аррениусовских координатах  $\ln k = f(1/T)$  (рис. 11). Получается прямая с отрицательным наклоном, равным  $E_a/R$ .

Затем, зная все переменные, вычисляли частотный фактор по уравнению Аррениуса.

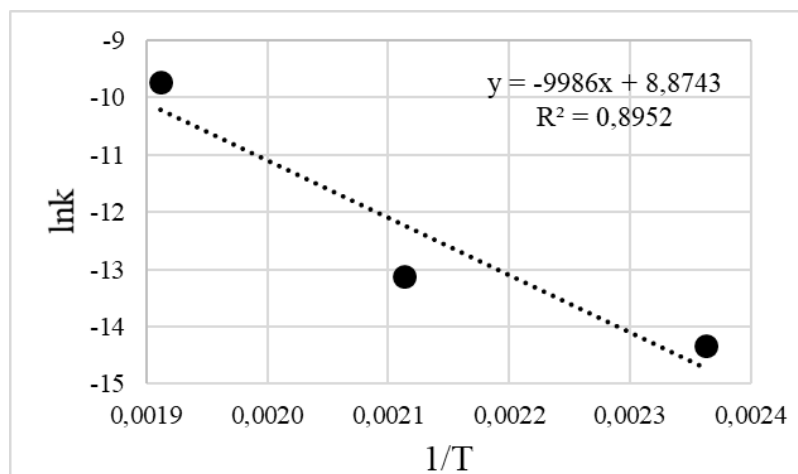


Рис. 11. График зависимости константы скорости от температуры реакции

Чтобы понять какой физический смысл у этих параметров нужно рассмотреть две основные теории – теорию активного комплекса и теорию столкновений.

Теория столкновений основана на допущении, что все реагирующие молекулы рассматривают как жесткие шарики, которые не обладают силой притяжения друг к другу. При этом для начала реакции энергия силы столкновения молекул должна быть больше либо равна энергии активации. Вероятность столкновений нам показывает частотный фактор (A). Про физический смысл энергии активации дает объяснение следующая теория.

Теория активного комплекса основана на непрерывности химической реакции, которая проходит через переходное состояние, характеризующееся максимальной энергией. Комплекс, соответствующий этому состоянию, является активированным. Измерение энергии можно представить на графике (рис. 12), где по оси ординат величина энергии, в качестве которой принято использовать энтальпию.

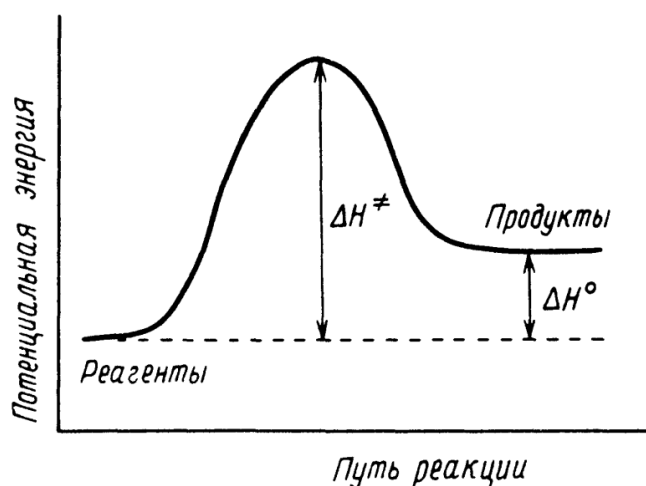


Рис. 12. Диаграмма энергии для эндотермической элементарной реакции

Разность молярных энтальпий начального и конечного состояния является энтальпией реакции  $\Delta H^0$ , а разность начального и переходного состояний – энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$ . Энергия активации здесь – это энергия, которую необходимо затратить для перевода системы в переходное состояние. То есть, чем сильнее связь или связи, подлежащие разрыву и чем меньше активных молекул и медленнее скорость реакции, тем выше энергия активации.

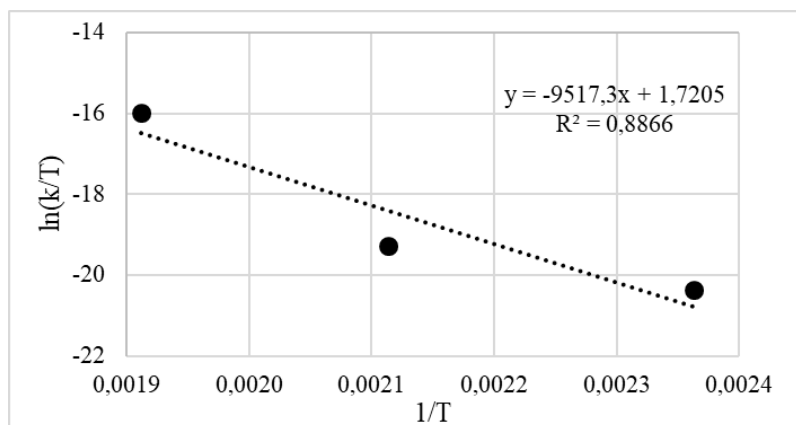


Рис. 13. Диаграмма Эйринга

Расчет энтропии активации проводился с помощью диаграммы Эйринга (рис. 13), где по оси абсцисс  $1/T$ , по оси ординат  $\ln(k/T)$ . Получаемая прямая имеет отрицательный наклон, равный  $\Delta H^\ddagger/R$ , по этому соотношению вычисляем энтальпию активации.

Теперь можем вычислить энтропию активации ( $\Delta S^\ddagger$ ), подставив известные значения в уравнение:

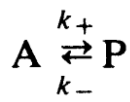
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (5)$$

где  $k$  – константа скорости реакции ( $\text{с}^{-1}$ ),  $T$  – абсолютная температура (К),  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации (Дж/моль),  $k_B$  – константа Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж\*с),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль\*К).

Величина энтропии активации для реакции первого порядка говорит нам о сложности строения активизированного комплекса. Чем сложнее конфигурация активизированного комплекса, тем более отрицательной становится величина  $\Delta S^\ddagger$ . Однако в растворе ситуация сложнее и прогноз не всегда состоятелен. Например, энтропия уменьшается, если активизированный комплекс сильнее сольватирован чем исходный ион и наоборот.

По найденным экспериментальным данным энтропии активации мы можем только судить о природе активированного комплекса, но не можем дать заключения о молекулярности измеряемой стадии реакции.

Далее рассмотрим механизм обратной реакции первого порядка:



где А – исходное вещество, Р – продукт реакции,  $k_+$  и  $k_-$  – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Расчет константы скорости для обратной реакции проводился следующим образом. Строился график зависимости логарифма разности концентрации (А) и конечной концентрации ( $A_\infty$ ) от времени (t) для 250°C (рис. 14).

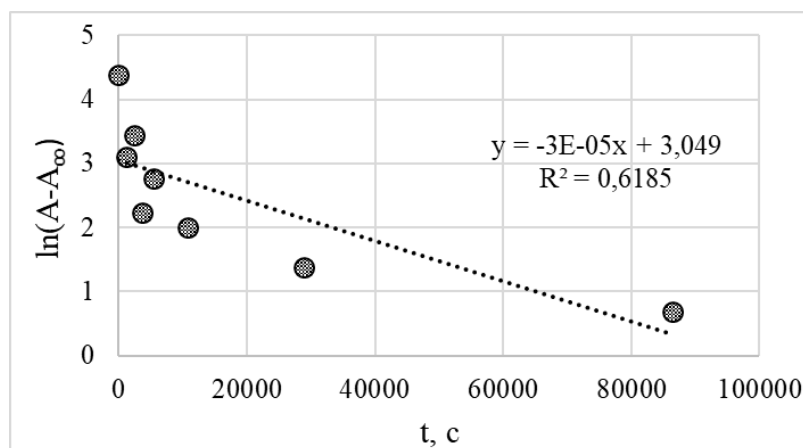


Рис. 14. График полулогарифмической зависимости для реакции первого порядка при 250°C

Угол наклона прямой равен  $-(k_+ + k_-)$ , разделить константы можно при помощи уравнения константы равновесия:

$$K = \frac{P_\infty}{A_\infty} = \frac{k_+}{k_-}, \quad (6)$$

где  $P_\infty$  - разность начальной концентрации ( $A_0$ ) и конечной концентрации ( $A_\infty$ ).

Представив разность для уравнений Аррениуса для двух разных температур, сможем вычислить неизвестную константу скорости:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7)$$

Далее можно вычислить время, за которое концентрация исходного раствора снизится в половину от исходного – период полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad (8)$$

Математическая обработка данных и построение графиков проводилось в программе Microsoft Excel.

### 3. Результаты и обсуждения

#### 3.1. Изменение содержания гуминовых кислот в ходе экспериментов

По результатам кинетических экспериментов, проводимых при различных температурах нагревания, было получено, что реакция разложения ГК протекает активно в первый день (рис. 15), затем динамика снижается и к 5 – 7 дням стабилизируется (120-170 часов). Степень деградации гуминовой кислоты составила в среднем 40% - при 150°C, 60% - при 200°C и 80% - при 250°C.

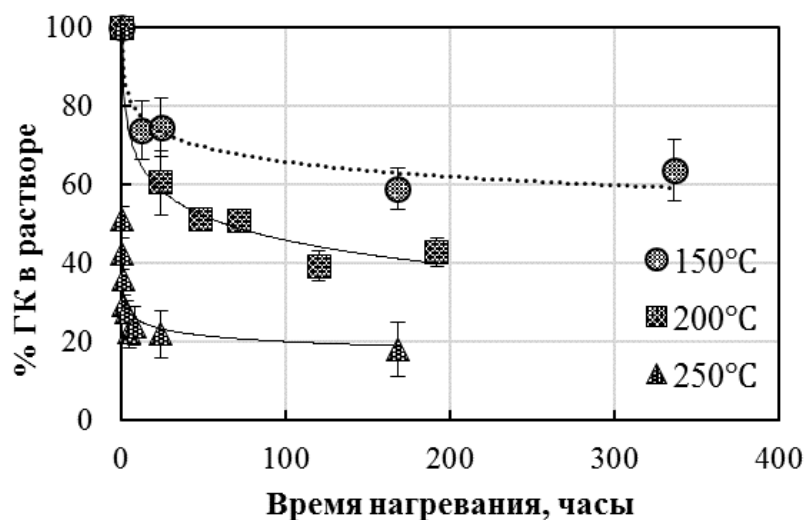


Рис. 15. График зависимости концентрации ГК от времени для 150°C, 200°C и 250°C

Проведенные эксперименты с различными исходными содержаниями ГК в растворе при 250°C показали, что степень деградации гуминовой кислоты не зависит от концентрации раствора (рис. 16).

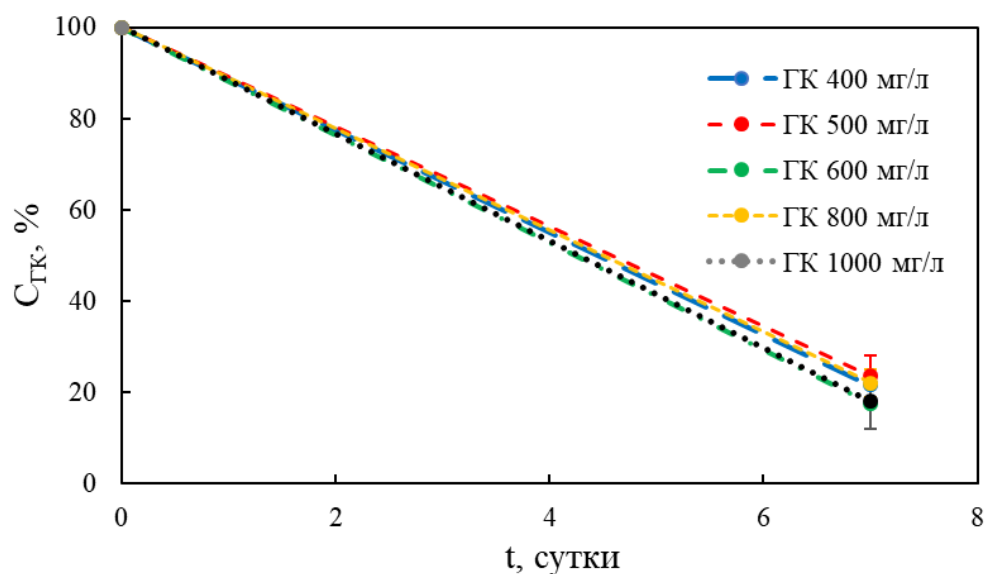


Рис. 16. Степень деградации ГК (при различных исходных содержаниях в растворе)

### 3.2. Изменение коэффициента цветности в ходе экспериментов

Изменение коэффициента цветности показало, что при 150°C и при 200°C показатель увеличивается с продолжительностью эксперимента (рис. 17 и 18). Известно, что чем выше абсолютные величины коэффициента цветности, тем менее сложное строение имеют гуминовые кислоты (Орлов, 1974; Бажина и др., 2014). Следовательно, происходит термотрансформация ГК, в результате которой строение молекул ГК «упрощается»: происходит снижение количества атомов углерода ароматической части молекул и одновременное увеличение количества углерода в алифатической части.

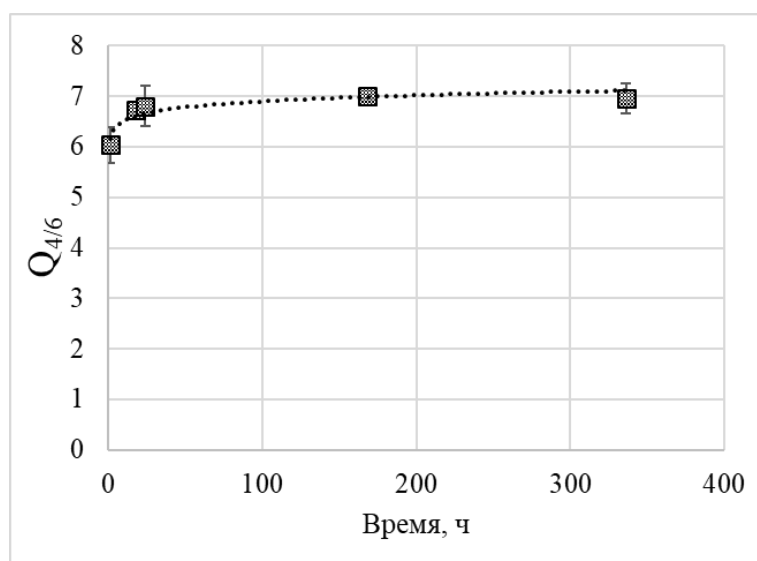


Рис. 17. Изменение коэффициента цветности в зависимости от времени нагревания при 150°C

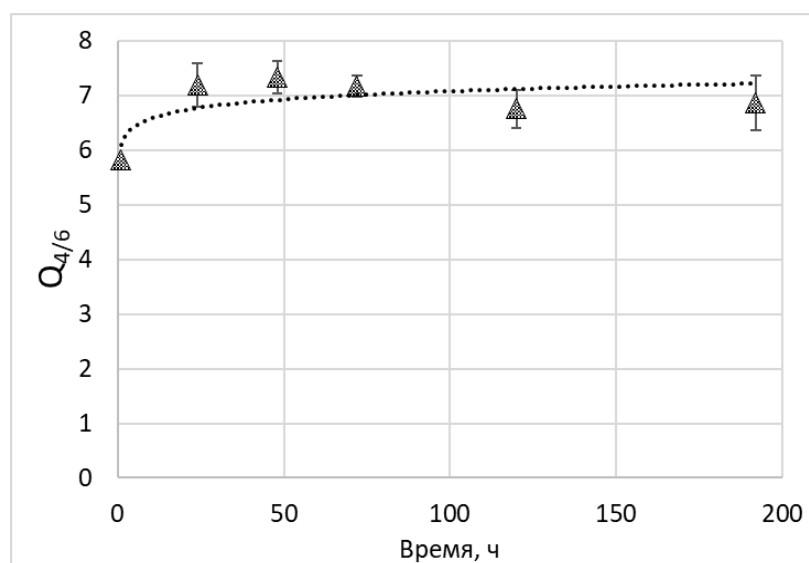


Рис. 18. Изменение коэффициента цветности в зависимости от времени нагревания при 200°C



Увеличение показателя цветности при 250°C (рис. 19) начинается не сразу (как в экспериментах при 150 и 200°C), а спустя некоторое время. Это может быть связано со сложностью проходящего процесса и требует дальнейшего исследования.

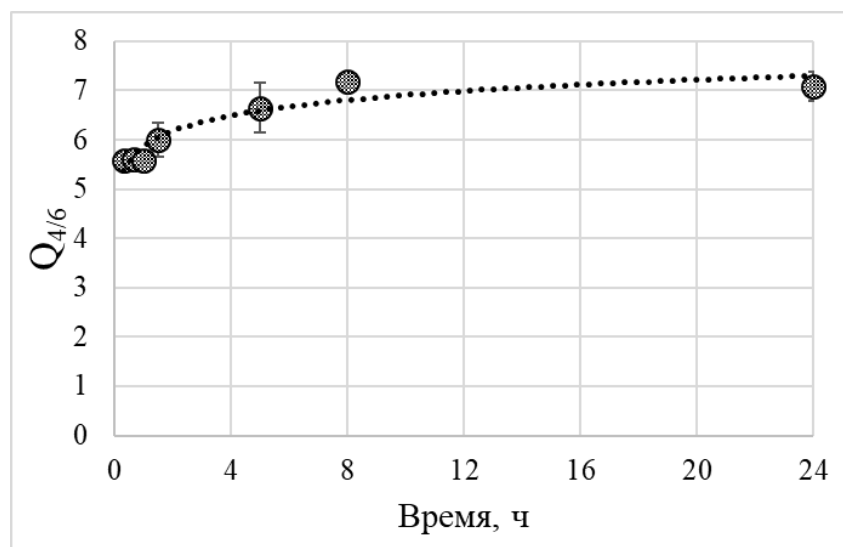


Рис. 19. Изменение коэффициента цветности в зависимости от времени нагрева при 250°C

### 3.3. Изменение молекулярно-массовых распределений в ходе экспериментов

Результаты высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии показали, что аналитический сигнал после гидропирилиза ГК при 150°C (рис. 20) сначала значительно падает (после 1 суток нагревания), затем увеличивается (после 7 суток). При этом максимум пика смещается.

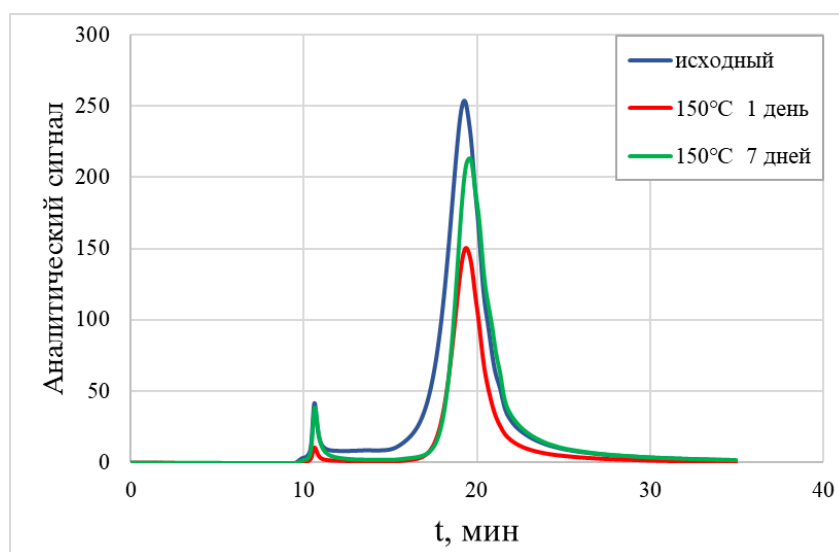


Рис. 20. Хроматограмма для раствора ГК до и после гидропирилиза при 150°C

Хроматография для раствора, выдержанного при 200°C (рис. 21) показала, что за первые сутки интенсивность аналитического сигнала также упала в значительной степени. К седьмым суткам эксперимента интенсивность реакции разложения пошла на спад, однако наблюдается слабое разделение пика, что свидетельствует о возможном процессе трансформации ГК при длительном нагревании.

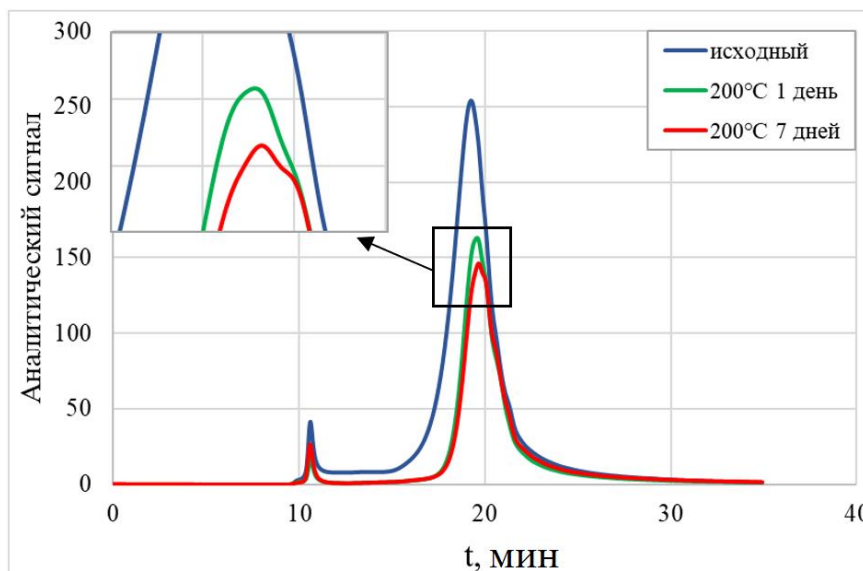


Рис. 21. Хроматограмма для раствора ГК до и после гидропиролиза при 200°C

При 250°C по результатам хроматографии (рис. 22) заметно более сильное изменение интенсивности аналитического сигнала за первые сутки, чем при других температурах. При дальнейшем нагревании интенсивность сигнала ГК в растворе практически не изменилась.

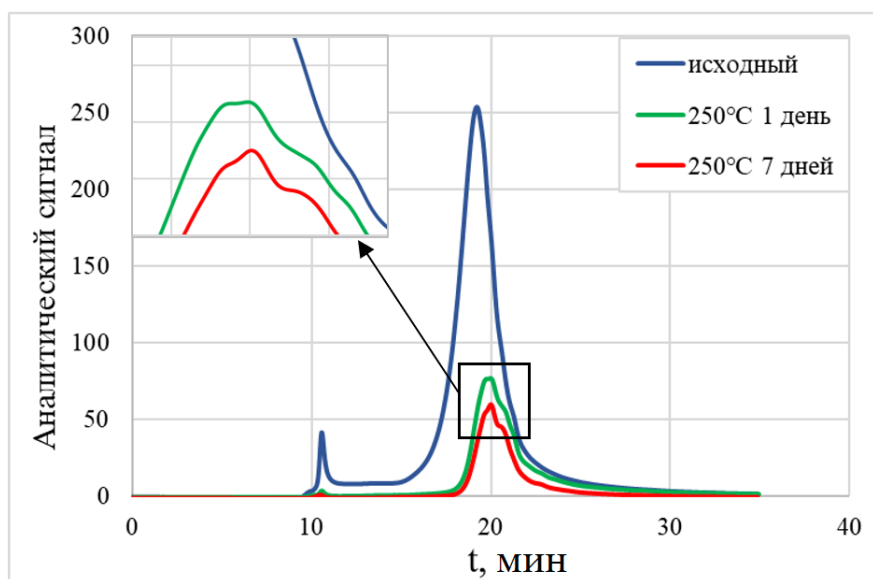


Рис. 22. Хроматограмма для раствора ГК до и после гидропиролиза при 250°C

Однако, уже через сутки эксперимента при 250°C наблюдается раздвоение пика. Что свидетельствует о явном процессе трансформации ГК при гидропиролизе. Разделение пиков в программе ORIGIN 2017 (рис. 23) показало, что вклад первого компонента (I) в промежуток сутки-неделя снизился, а вклад второго (II) и третьего (III) компонентов – возрос. Что говорит об увеличении доли более низкомолекулярных соединений – продуктов деструкции ГК.

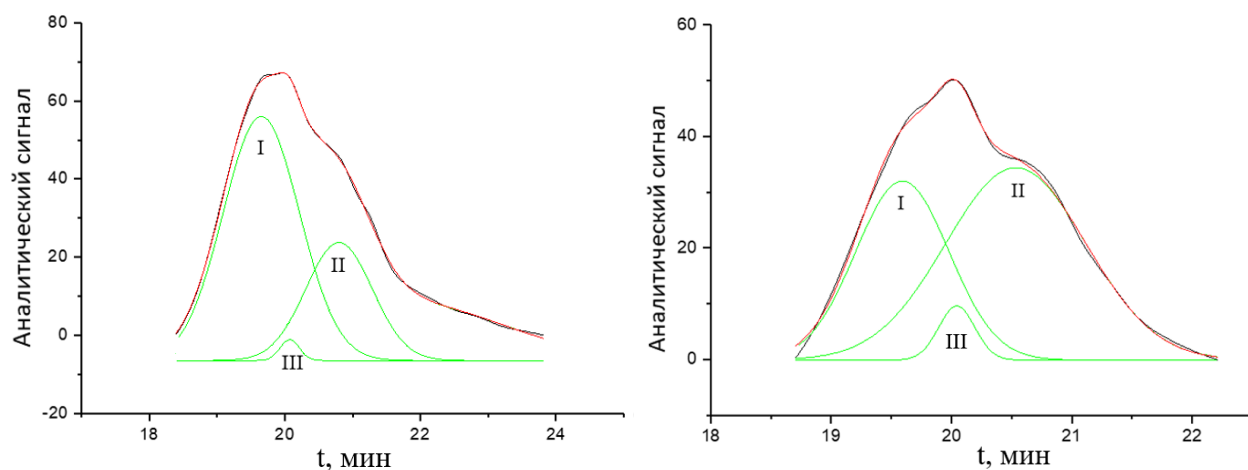


Рис. 23. Хроматограммы с выделенными пиками для суточного (слева) и недельного (справа) экспериментов при 250°C

Снижение средневесовой молекулярной массы происходит в первые сутки экспериментов и затем практически не изменяется (табл. 2). Получено, что при 150 и 200°C значения  $M_w$  уменьшаются почти в 2 раза после гидропиролиза раствора ГК, при 250°C - в 3,8 раз. Это говорит о том, что при 250°C процессы трансформации ГК происходят с большей интенсивностью по сравнению с процессами при 150 и 200°C.

Таблица 2. Молекулярная масса, рассчитанная по результатам ВЭЖХ

| T, °C                          | исходный | 150   |        | 200   |        | 250   |        |
|--------------------------------|----------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Продолжительность эксперимента |          | сутки | неделя | сутки | неделя | сутки | неделя |
| $M_w$ , Да                     | 1000     | 540   | 580    | 600   | 580    | 270   | 260    |

Изменение молекулярно-массовых распределений при неизменности концентрации ГК и молекулярных масс после 1 суток экспериментов говорит о том, что основная деструкция ГК происходит в течение первых суток, а затем начинается процесс трансформации образованных продуктов деструкции.

### 3.4. Изменение количеств функциональных групп гуминовых кислот в ходе экспериментов

Методом обратного потенциометрического титрования было определено изменение содержания основных функциональных групп в растворе, выдержанном при 250°C. По изменению потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор, был построен график изменения кривой титрования (рис. 24) для исходного раствора и растворов с разным временем выдержки.

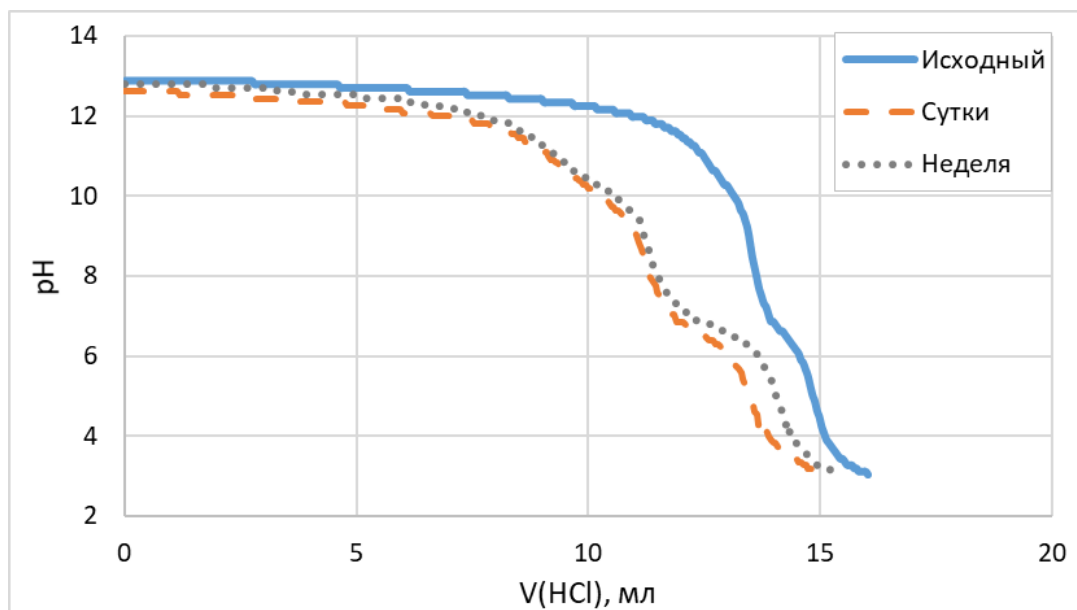


Рис. 24. Потенциометрическое титрование 0,1 М раствором HCl исследуемых проб ГК

Расчет проводился в интервалах резкого изменения pH. В растворе с недельной выдержкой было выделено три скачка: первый в интервале pH 10-12, второй – pH 6,9-9,5, третий – pH 3,3-6,3. В исходном растворе, как и в растворе с суточной выдержкой, было выделено только два скачка в интервалах pH 6,9-9,5 и 2,5-6,0. Далее по эти интервалам было рассчитано количество функциональных групп (табл. 3)

Таблица 3. Содержание функциональных групп в исследуемых растворах ГК

| Интервал pH | Содержание функциональных групп (ммоль(-)/100 г ГК) |       |        |
|-------------|---|-------|--------|
|             | исходный  | сутки | неделя |
| 10,0 – 12,0 | -   | -     | 175    |
| 6,9 – 9,5   | 238   | 446   | 163    |
| 3,3 – 6,3   | 350   | 613   | 863    |
| $\Sigma$    | 588   | 1059  | 1201   |

Полученные данные показали, что происходит увеличение общего количества функциональных групп в процессе гидропиролиза ГК в 1,8 раз за сутки и в 2,0 раза за неделю. При этом количество кислых групп, титруемых в интервалах 3,3-6,3 и 6,9-9,5 за сутки, увеличивается в равной степени. За неделю происходит их снижение количества групп, титруемых в интервале 6,9-9,5 и сильное повышение в интервале 3,3-6,3, а также появление групп, титруемых при рН 10,0-12,0. Предполагается, что интервалы рН 3,3-6,3 соответствуют титрованию карбоксильных групп, рН 6,9 – 9,5 – карбоксильных, фенольных и NH<sub>2</sub>-групп, рН 10,0 – 12,0 – фенольных групп (Заварзина, Дёмин, 1999).

### 3.5. Количество углекислого газа, выделившегося в ходе экспериментов

В ходе экспериментов происходило выделение газа (наблюдались пузырьки в растворе и на стенках пробирок). Это согласуется с данными полученными Варшал с соавторами (1983) в экспериментах при 200 и 250<sup>0</sup>С.

Таблица 4. Количество углекислого газа, выделившегося в ходе экспериментов

| Длительность эксперимента | Повторность | СО <sub>2</sub> , об % | Среднее |
|---------------------------|-------------|------------------------|---------|
| Сутки                     | 1           | 0,53                   | 0,50    |
|                           | 2           | 0,49                   |         |
|                           | 3           | 0,50                   |         |
|                           | 4           | 0,47                   |         |
| Неделя                    | 1           | 0,83                   | 0,79    |
|                           | 2           | 0,78                   |         |
|                           | 3           | 0,76                   |         |

Было получено, что в ходе процесса гидропиролиза ГК при 250<sup>0</sup>С выделилось около 0,50 и 0,79 об. % СО<sub>2</sub> через 1 и 7 суток, соответственно (табл. 4). То есть из 10 мл раствора ГК с исходной концентрацией 1 г/л при 250<sup>0</sup>С через сутки выделяется в среднем 1,1 мл СО<sub>2</sub>, через неделю – 1,7 мл СО<sub>2</sub>, что составило 19 и 30 % соответственно от исходного содержания ГК в растворе.

Было получено, что количество НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> в ходе экспериментов понизилось незначительно (табл. 5), за сутки снизилось в 0,87 раз, за неделю – в 0,89 раз.

Таблица 5. Количество НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе

| Длительность эксперимента                | Исходный | Сутки | Неделя |
|--|----------|-------|--------|
| НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг*экв/л | 28,6     | 25,0  | 25,6   |

### 3.6. Кинетические параметры происходящего процесса

В ходе дальнейшей обработки были рассчитаны константы скорости ( $k$ ), энергия активации ( $E_a$ ), частотный фактор ( $A$ ), энтальпия ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропия активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) (табл. 6).

Таблица 6. Сводная таблица рассчитанных кинетических параметров

|                                   |                   |                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T, °C                             | 150               | 200               | 250               |
| $k$ , с <sup>-1</sup>             | $6 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| $E_a$ , кДж/моль                  | 83                |                   |                   |
| $A$ , с <sup>-1</sup>             | $1,1 \cdot 10^4$  | $2,9 \cdot 10^3$  | $1,2 \cdot 10^4$  |
| $\Delta H^\ddagger$ , (кДж/моль)  | 79                |                   |                   |
| $\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль*К) | -180              | -191              | -179              |

Полученное значение энергия активации процесса деградации ГК при гидропиролизе, которая составила 83 кДж/моль, соответствует удалению летучих веществ при окисления углеродистых структур в гуминовом веществе (Kara et al., 2020).

Расчет констант для обратной реакции при 150°C показал, что прямая константа скорости будет равна  $6,4 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, обратная –  $2,4 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, при 200°C прямая константа скорости –  $5,6 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, обратная –  $1,6 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, при 250°C прямая константа скорости –  $3,6 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>, обратная –  $6 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>. Полученные данные показали, что равновесие будет смещено в сторону продуктов реакции.

## Заключение

Были получены экспериментальные данные по термической деструкции щелочных растворов гуминовых кислот при 150<sup>0</sup>С, 200<sup>0</sup>С и 250<sup>0</sup>С. Степень деградации гуминовой кислоты составила 40% - при 150<sup>0</sup>С, 60% - при 200<sup>0</sup>С и 80% - при 250<sup>0</sup>С, при этом не зависела от исходной концентрации раствора.

В ходе экспериментов происходило выделение газа и образование осадка (он не был исследован из-за не большого количества). Это согласуется с данными полученными Варшал с соавторами (1983) в экспериментах при 200 и 250<sup>0</sup>С. Они выделяли два основных процесса при термической трансформации фульвокислот в растворе: деструкция вплоть до СО<sub>2</sub> и конденсация до образования осадка с частичным декарбоксилированием.

Показано, что в процессе гидропиролиза происходит «упрощение молекул» ГК: изменяется степень конденсированности молекул, заметно увеличивается количество функциональных и снижаются значения средневесовых молекулярных масс. При этом до 30% ГК разрушается до СО<sub>2</sub>. Стоит отметить, что основная деструкция ГК происходит в течение первых суток, а затем начинается процесс трансформации образованных продуктов деструкции.

По полученным кинетическим параметрам были рассчитаны значения периода полупревращения для более низких температур: 49 лет для 50<sup>0</sup>С, 377 лет для 30<sup>0</sup>С и 656 лет для 25<sup>0</sup>С. Что свидетельствует о высокой термоустойчивости ГК в природных условиях (например, в почвах и поверхностных водах).

## Выводы

1. В процессе гидропиролиза происходит трансформация гуминовых кислот. При этом происходит два процесса: минерализация ГК с образованием газа и осадкообразование.
2. Степень трансформации ГК зависит от температуры: при 150°C она составляет 40%, при 200°C – 60%, а при 250°C – 80%, но не зависит от концентрации раствора ГК.
3. Получено, что при термообработке увеличивается степень конденсированности ГК, с одновременным увеличением количества функциональных групп и снижением средневесовых молекулярных масс.
4. Основная деструкция ГК происходит в течение первых суток, а затем начинается процесс трансформации образованных продуктов деградации.
5. При гидропиролизе при 250°C в течение недели 30% ГК разрушается до CO<sub>2</sub>.
6. Полученные кинетические параметры проходящих реакций в процессе гидропиролиза показали высокую термическую устойчивость молекул ГК в природных условиях.



## Список литературы

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. Изд. 2-е, переработанное и дополненное, - М.: изд-во МГУ, 1970. С. 487.
2. Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я. Фракционно-групповой состав органического вещества целинных и мелиорированных торфяных почв // Почвоведение. 1998. № 12. С.1431–1437.
3. Банникова Л. А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании: дис. – АН СССР. Ин-т геохимии и аналит. химии им. ВИ Вернадского, - М.: Наука, 1990. - 206 с.
4. Бажина Н.Л., Ондар Е.Э., Дерябина Ю.М. Специфика поглощения света в видимой ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв Западной части территории Тувы // Вестник ОГУ. 2014. № 6 (167). С. 189 – 194.
5. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н. Н. Об устойчивости фульвокислот природных вод в гидротермальных условиях // Геохимия. 1984. №2. С. 279 – 283.
6. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В кн.: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. 1993 С.97 – 117.
7. Добровольский Г.В. Гумус [Электронный ресурс] // Фонд Знаний «Ломоносов», 2011. URL: <http://lomonosov-fund.ru/enc/ru/> (дата обращения: 05 марта 2020)
8. Дроздова О.Ю. Металлы и органическое вещество в почвах и природных водах северной Карелии. Диссертация на соискание ученой степени канд. биол. наук: 03.02.13, Москва, 2015.-121 с, 2015.
9. Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения // Химия твердого топлива. 1979. № 2. С. 130–135.
10. Глебова Г.И. Гиматомелановые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 75 с.
11. Заварзина А.Г., Дёмин В.В. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по данным потенциометрического титрования // Почвоведение, 1999. №10. С. 1246-1254.
12. Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Матис Е.А. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы //Химия растительного сырья. 2007. №. 1. С. 99-103.

13. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектроскопии // ДАН СССР, 1950. – Т. 72. – № 1. – С. 125
14. Кузнецов П. Н., Колесникова С. М., Кузнецова Л. И., Старцев А. Н., Сафронов А. Ф. Жидкие продукты гидропиролиза бурого угля Ленского бассейна //Химия твердого топлива. – 2010. – №. 3. – С. 31-36.
15. Мамонтов В.Г., Гладков А.А., Кузелев М.М. Практическое руководство по химии почв: Учебное пособие /Мамонтов В.Г., Гладков А.А., Кузелев М.М. М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2012.
16. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
17. Нечаев Л. В. Взаимодействие гуминовых кислот верхового торфа и их фракций с нафталином в водных средах: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 //Томск: 2014. – 111 с.
18. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974. 333 с.
19. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 376 с.
20. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
21. Орлов Д.С. Химия почв. — М.: МГУ, 1992. 400 с.
22. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. — М.: Наука, 1993. 238 с.
23. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал, №2, 1997. С. 56—63.
24. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. (Издание 2-е, переработанное и дополненное). М.: Высшая школа. 2002. 334 с.
25. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. док. хим. наук. Москва, 2000. 359 с.
26. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
27. Семенов А.А. Влияние гуминовых кислот на устойчивость растений и микроорганизмов к воздействию тяжелых металлов. Дисс. канд. биол. наук. Москва, 2009. 132 с.
28. Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – Москва: Химия, 1983. С. 132-135.

29. Скрипкина Т.С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук: 19.12. 18, Новосибирск, 2018.-124 с, 2018.
30. Христева Л. А. Получение регенерированных гуминовых кислот из углистого сланца и их свойства // Журн. прикл. химии. 1938. № 10/11. С. 21—28.
31. He Y., Zhao Y., Chai M., Zhou Z., Sarker M., Li C., Liu R., Cai J., Liu X. Comparative study of fast pyrolysis, hydropyrolysis and catalytic hydropyrolysis of poplar sawdust and rice husk in a modified Py-GC/MS microreactor system: Insights into product distribution, quantum description and reaction mechanism // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020. V.119, P. 1 – 14.
32. Kara F., Adigüzel D., Atmaca U., Çelik M., Naktiyok J. Characterization and kinetics analysis of the thermal decomposition of the humic substance from hazelnut husk // Turk. J. Chem. 2020. V. 44. P. 1483-1494.
33. Kleinhempel D. Ein beitrag zur theorie des huminstoffzusstandes // Albrecht-Thaer Archiv. 1970 14, P. 3–14.
34. Malcolm R.L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments // Anal. Chim. Acta, 1990. V. 232. P. 19-30.
35. Pennisi, Elizabeth. "Surreptitiously converting dead matter into oil and coal." [Электронный ресурс] // The Free Library, 1993. URL: <https://www.thefreelibrary.com/Surreptitiously+converting+dead+matter+into+oil+and+coal.-a013528247> (дата обращения: 18 февраля 2020)
36. Sheng G.-P., Zhang M.-L., Yu H.-Q.. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters // Anal. Chim. Acta., 2007. V. 592, I. 2, P. 162 – 167.
37. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. // John Wiley & Sons, New York. 1982. 443 p.
38. Swift R.S. Molecular weight, size, shape and charge characteristics of humic substances: some basic considerations, In: M.H.B.Hayes, P. MacCarthy, R.N.Malcolm, R.S.Swift (Eds.). "Humic substances II. In search of structure". John Wiley & Sons Ltd, 1989. P. 450 – 465.
39. Tate K.R., Yamamoto K., Churchman G.J., Meinhold R., Newman R.H. Relationships between the type and carbon chemistry of humic acids from some New Zealand and Japanese soils // Soil Science and Plant Nutrition. 1990. № 36. P. 611–621.