

УДК 547.992:621.792.3

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ТОРФ И УГОЛЬ

© 2019 г. Н. В. Юдина<sup>1,\*</sup>, А. В. Савельева<sup>1,\*\*</sup>, Е. В. Линкевич<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

\*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: anna@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: maltseva2@gmail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2018 г.

После доработки 02.04.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Проведен анализ механохимических превращений гуминовых кислот (ГК) в каустобиолитах разного генезиса—торфе, буром и окисленном углях. Показано, что наибольшие изменения в периферических углеводных фрагментах и в ароматическом каркасе макромолекулы ГК происходят при механоактивации менее преобразованных торфов. Проведен механохимический твердофазный щелочной гидролиз ГК. Установлено изменение состава ГК в процессе механоактивации, заключающееся в увеличении количества кислых функциональных групп, степени окисленности ароматических и алифатических фрагментов и снижении ароматичности макромолекул.

Ключевые слова: *гуминовые кислоты, механохимическое взаимодействие, бурый уголь, торф*

DOI: 10.1134/S0023117719010092

Основной органической составляющей твердых каустобиолитов (торфа, угля) являются гуминовые кислоты (ГК). Содержание и состав ГК в них колеблется в широких пределах и во многом зависит не только от происхождения, но и от способа выделения. Каустобиолиты относятся к классу сложных многокомпонентных, полидисперсных полукolloидно-высокомолекулярных систем. Взаимодействие макромолекул битумов, трудно- и легкогидролизуемых веществ, ГК и минералов в органические и органоминеральные комплексы приводит к формированию микро- и макроагрегатов. Связи между компонентами в микроагрегатах гарантируют стабильность состава органических веществ и защищают их от разложения [1, 2].

Гуминовые кислоты каустобиолитов состоят из гидрофобной части в виде ароматических фрагментов и гидрофильной части, представленной функциональными группами, такими как карбоксильные, карбонильные, фенольные гидроксилы и др. Благодаря наличию указанных групп ГК обладают сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам, связывают органические токсиканты [3–7]. Модификация структуры гуминового молекулярного макроагрегата может привести к увеличению растворимости и нарушению гидрофобно-гидрофильного баланса, что повлечет за собой изменение фундаментальных свойств ГК.

Химическая модификация структуры ГК, направленная на увеличение количества функциональных групп, повышение растворимости гуминовых комплексов с металлами, заключается в их сульфировании [8], окислительной деструкции. Степень деструкции сильно зависит от выбора условий окисления. Продукты окислительной деструкции ГК – это ароматические соединения с различным числом заместителей (группы –COOH, –OH, –OMe, –CHO и др.), а также алифатические кислоты, двухосновные кислоты, спирты. В условиях жесткой окислительной деструкции образуются низкомолекулярные вещества без сохранения исходной макромолекулярной структуры ГВ. Проведение окисления в мягких условиях с применением озона позволяет увеличивать количество кислородсодержащих групп в ГК, без разрушения углеродного скелета [9–14].

Основная задача работы – систематизация исследований твердофазных механохимических превращений ГК из каустобиолитов разного происхождения. При проведении предварительной механической активации твердых каустобиолитов достигается максимальная эффективность на стадии последующего экстрагирования ГК [15–20]. Изменение химической активности ГК при механическом воздействии происходит не только за счет диспергирования, образования новых и раскрытия недоступных пор, увеличения внеш-

Таблица 1. Технический и элементный состав каустобиолитов

Объект	$W_t^a$	$A^d$	Элементный состав, % на <i>daf</i>				
	мас. %		С	Н	N	S	O
Торф							
Фускум-торф	86.5	2.7	55.0	6.1	0.3	0.1	38.4
Сосново-пушицевый	85.3	6.0	60.7	6.1	1.8	0.2	31.2
Древесный	87.4	8.0	60.9	6.1	3.14	0.4	29.5
Уголь бурый и окисленный							
Шивэ-Овоо	8.6	15.1	85.6	4.0	0.8	0.8	8.7
Чинг-Чай	6.7	29.9	80.9	6.76	1.97	—	—
Барандатское		7.3	80.2	8.2	1.1	0.2	10.3
Баганур	9.1	12.7	77.5	7.0	0.3	0.4	14.7
Чуй-Кэнул	16.8	16.7	68.1	9.0	2.2	—	—

ней и внутренней поверхности. Помимо указанных явлений наблюдаются изменения физико-химических свойств, связанные с разрывом химических связей, образованием растворимых продуктов, летучих веществ и т.д. Механическое воздействие приводит к созданию возбужденных состояний, релаксация которых сопровождается эмиссией электронов. Использование в данной операции специально подобранных реагентов позволяет осуществить твердофазные превращения ГВ в продукты с заданными свойствами [21–23].

В работе исследовались гуминовые кислоты (ГК), выделенные из верхового сосново-пушицевого ( $R = 50$  мас. %) и фускум-торфа ( $R = 5$  мас. %), низинного древесного торфа ( $R = 25$  мас. %), окисленных бурых углей месторождений Баганур (Монголия), месторождений Чуй-Кэнул (Китай) и бурых углей месторождений Шивэ-Овоо (Монголия), месторождений Чинг-Чай (Китай) и Барандатского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна. Характеристика каустобиолитов приведена в табл. 1. Торфяные образцы в отличие от угольных характеризуются более низким содержанием углерода и более высоким — кислорода.

Каустобиолиты предварительно измельчались в дезинтеграторе *Nossen 8255* до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 об/мин). Механоактивацию проводили в мельнице планетарного типа без реагента (МА) и в присутствии 3 мас. % твердого гидроксида натрия (МА+NaOH) в следующем режиме: частота вращения барабанов 1820 об/мин<sup>-1</sup> и центробежное ускорение 600 м/с<sup>2</sup>. Мелющими телами являлись шары диаметром 8–10 мм. Масса шаров при загрузке одного барабана 0.2–0.5 кг, навеска образца 15–20 г, время механоактивации каустобиолитов составляло 2 мин. В процессе механоак-

тивации наряду с измельчением и получением максимальной поверхности вещества при минимальных затратах энергии происходит накопление энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, позволяющих снизить энергию активации последующего химического превращения. Наиболее эффективна механическая активация за счет свободного удара и направленной трения. При этом механическая энергия, передаваемая образцу, может достигать  $10^2$ – $10^3$  кДж/г [26].

Гуминовые кислоты выделяли из исходных и механоактивированных образцов каустобиолитов 0.1 н. NaOH при температуре 20°C и перемешивании в течение 1 ч. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 4%-ной HCl до значения pH 2. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до значения pH 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы [21].

Для повышения эффективности механического воздействия образцы углей обрабатывали в планетарной мельнице в присутствии абразивного материала (песок) в соотношении 3:1 и 1:1. Твердый гидроксид натрия добавляли в количестве 6, 8 и 12 мас. %. Экстракцию ГК осуществляли водой при температуре 20°C.

Методом гель-хроматографического разделения на сефадексе G-75 были получены кривые молекулярно-массового распределения ГК, из которых были рассчитаны средневесовые молекулярные массы. Исходную навеску ГК массой 10 мг растворяли в 2 мл раствора NaOH (0.02 н) и доводили раствор до 10 мл мочевиной. В качестве элюирующего агента использовали 4 М раствор мочевины, исключая адсорбцию ГК на геле.

**Таблица 2.** Влияние механоактивации каустобиолитов на выход, молекулярную массу и содержание функциональных групп гуминовых кислот (н/о – не обработанный)

Объект	Выход, мас. %	М, кДа	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
			C <sub>n</sub> COOH	ArCOOH	ArOH
ГК торфов					
Фускум–торф (н/о)	8.5	31.0	3.2 ± 0.1	6.2 ± 0.1	9.2 ± 0.3
Фускум–торф, МА	11.5	19.5	3.3 ± 0.1	5.3 ± 0.2	8.2 ± 0.2
Фускум–торф, МА +3% NaOH	22.0	20.0	4.5 ± 0.2	5.7 ± 0.1	9.8 ± 0.3
Древесный (н/о)	23.0	32.0	3.1 ± 0.1	6.8 ± 0.1	11.5 ± 0.2
Древесный, МА	28.4	27.0	2.8 ± 0.1	6.3 ± 0.2	11.9 ± 0.3
Древесный, МА +3% NaOH	31.0	19.0	3.8 ± 0.2	6.8 ± 0.2	12.4 ± 0.3
Сосново-пушицевый (н/о)	17.1	29.4	1.1 ± 0.2	9.1 ± 0.1	10.2 ± 0.2
Сосново-пушицевый, МА	27.5	21.0	3.0 ± 0.1	9.1 ± 0.1	10.6 ± 0.2
С-пушицевый, МА+3% NaOH	32.1	18.7	2.0 ± 0.1	10.5 ± 0.2	12.1 ± 0.2
ГК из углей					
Барандатское	9.5	47.0	0.8 ± 0.1	4.5 ± 0.2	8.3 ± 0.2
Барандатское, МА	15.0	31.0	0.8 ± 0.1	5.5 ± 0.1	9.8 ± 0.2
Барандатское, МА +3% NaOH	26.0	27.0	1.3 ± 0.1	6.5 ± 0.2	11.3 ± 0.4
Чинг-Чай (н/о)	15.7	43.0	2.4 ± 0.1	6.1 ± 0.2	8.5 ± 0.1
Чинг-Чай, МА	28.4	36.0	3.1 ± 0.1	6.1 ± 0.1	9.7 ± 0.2
Чинг-Чай, МА +3% NaOH	35.4	30.0	2.5 ± 0.2	8.3 ± 0.1	12.1 ± 0.2
Чуй-Кэнул (н/о)	35.7	39.7	1.6 ± 0.1	6.3 ± 0.2	9.1 ± 0.1
Чуй-Кэнул, МА	43.6	37.7	3.1 ± 0.1	6.2 ± 0.1	9.4 ± 0.1
Чуй-Кэнул, МА +3% NaOH	48.4	21.0	2.4 ± 0.2	7.4 ± 0.1	11.8 ± 0.2
Баганур (н/о)	22.2	37.5	2.0 ± 0.1	6.1 ± 0.2	8.1 ± 0.1
Баганур, МА	28.0	32.2	2.8 ± 0.1	7.2 ± 0.1	9.9 ± 0.1
Баганур, МА +3% NaOH	32.9	26.4	2.9 ± 0.2	7.9 ± 0.1	10.8 ± 0.2
ГФК Aldrich	–	51.0	2.3 ± 0.1	6.1 ± 0.3	10.5 ± 0.2

Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре *UNICO SPECTROPHOTOMETER 2800 UV/VIS* (США) при длине волны 465 нм, при которых не проявляются примеси неспецифических соединений [21].

Содержание кислых ионогенных групп в ГК определяли методом потенциометрического титрования. Навеску ГК растворяли в 0.1 н. NaOH и добавляли насыщенный раствор NaCl для создания постоянной ионной силы раствора. Полученную смесь титровали 0.1 н. раствором HCl.

Фрагментный состав ГК получен методом ЯМР<sup>13</sup>C-спектроскопии на радиоспектрометре *Bruker 300* (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики фульве-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) 0.6 с, интервал между импульсами ( $T_d$ ) 8 с при ширине импульса 90°, длительность накопления спектра

24 ч. Навеску препарата 50–70 мг растворяли в 0.7 см<sup>3</sup> 0.3 М NaOH.

Регистрацию ИК-спектров ГК проводили на ИК-спектрометре *Nicolet-5700* в таблетках KBr в соотношении 1:300. Ударно-сдвиговое воздействие сопровождалось измельчением и разупорядочением структуры образцов, облегчая последующее экстрагирование. В табл. 2 показано, что механоактивация без реагентов и с добавкой 3 мас. % NaOH, независимо от вида каустобиолитов, способствует повышению выхода извлекаемых ГК по сравнению с выходом ГК (н/о) из образцов, измельченных в дезинтеграторе *Nossen 8255* до размера частиц 1 мм.

На рис. 1 и 2 показано влияние механоактивации бурого и окисленного угля в присутствии абразивного материала и щелочного реагента в концентрации 6–12 мас. % на экстракцию ГК 0.1 н. NaOH и дистиллированной водой. Использование абразивного материала повышает выход ГК

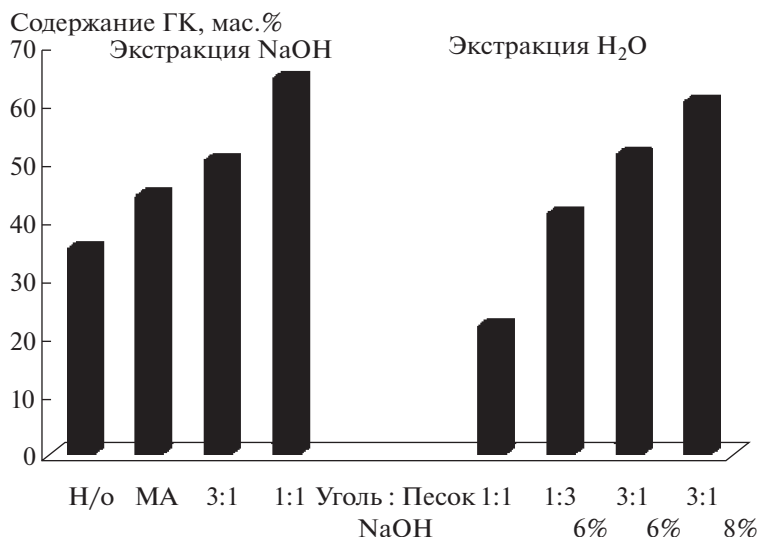


Рис. 1. Влияние МА окисленного угля в присутствии кварцевого песка и твердого гидроксида натрия выход ГК.

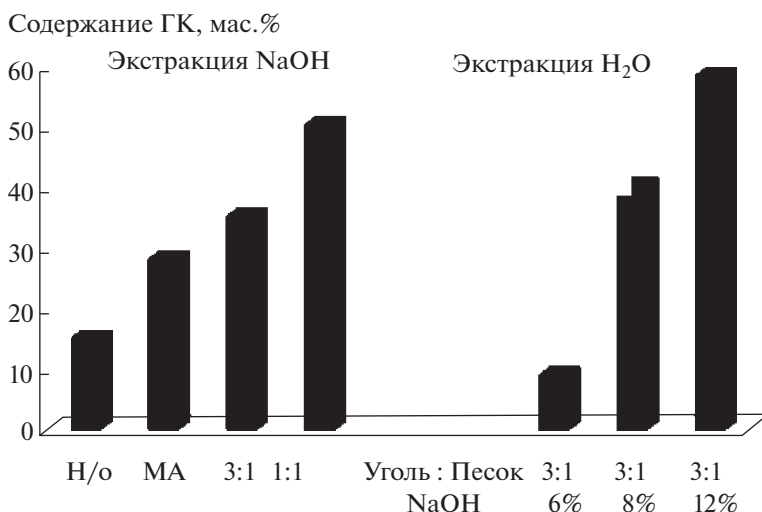


Рис. 2. Влияние МА бурого угля с добавками кварцевого песка и твердого гидроксида натрия выход ГК.

из углей на 30–70% при экстракции 0.1 н. NaOH по сравнению с образцами, механоактивация которых проводилась без абразивного материала.

Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот с гидроксидами щелочных металлов сопровождаются образованием водорастворимых гуматов. Повышение содержания NaOH с 6 до 12% в смеси с углем и абразивного материала позволило увеличить количество водорастворимых гуматов в несколько раз.

Применение экспериментальных методов для определения молекулярной массы ГК ограничивается особенностью их строения, характеризующегося нерегулярностью и высокой степенью полидисперсности. В данном случае определение средневесовой молекулярной массы ГК проводи-

лось для сравнительного анализа изменений в структуре ГК при механическом воздействии (табл. 2). Значение молекулярных масс для всех образцов ГК, выделенных из механоактивированных каустобиолитов, снизилось, что свидетельствует о снижении агрегированности макромолекул ГК в процессе измельчения. В составе кислых ионогенных групп ГК после механоактивации с NaOH отмечается повышение содержания фенольных гидроксидов и карбоксильных групп в алифатических фрагментах (табл. 2).

По результатам элементного анализа количество углерода в макромолекулах ГК угля выше, чем в ГК торфа (табл. 3). Атомные отношения Н/С и О/С характеризуют содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функ-

**Таблица 3.** Элементный состав гуминовых кислот образцов каустобиолитов (н/о – не обработанный)

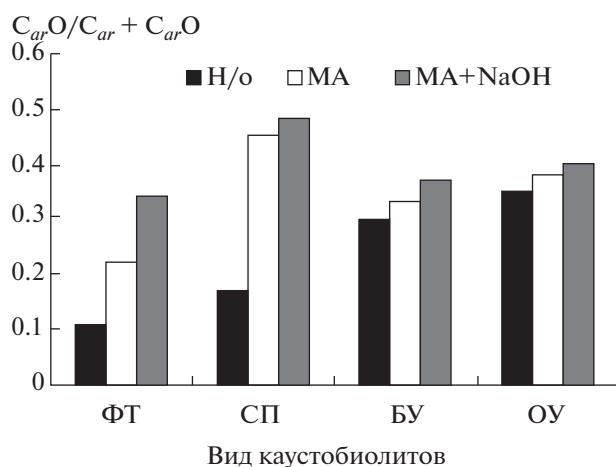
Условие обработки	Содержание, мас. % на <i>daf</i>				Атомное отношение	
	C	H	N	O	H/C	O/C
ГК торфов						
Фускум (н/о)	48.3	5.0	3.0	42.7	1.24	0.66
Фускум, МА	49.1	5.3	3.2	41.4	1.30	0.63
Фускум, МА + NaOH	47.8	5.8	2.6	42.8	1.45	0.67
Древесный (н/о)	52.9	6.2	3.7	42.2	1.40	0.60
Древесный, МА	51.9	6.7	3.8	42.5	1.55	0.61
Древесный, МА + NaOH	52.7	6.5	2.8	40.5	1.47	0.57
Сосново-пушицевый (н/о)	55.6	5.6	2.9	35.8	1.22	0.48
Сосново-пушицевый, МА	54.4	6.0	3.1	36.2	1.32	0.49
С-пушицевый, МА + NaOH	54.7	6.3	3.0	37.0	1.40	0.50
ГК углей						
Барандатское	61.5	5.8	1.0	31.7	1.13	0.38
Барандатское, МА	58.3	5.9	0.8	35.0	1.21	0.45
Барандатское, МА + 3%NaOH	57.5	6.0	0.7	35.8	1.25	0.47
Баганур (н/о), Монголия	57.4	5.5	0.5	36.6	1.14	0.48
Баганур, МА	56.2	5.9	0.8	36.3	1.26	0.48
Баганур, МА + 3%NaOH	54.3	6.1	0.8	38.8	1.35	0.54
ГФК <i>Aldrich</i>	41.7	4.0	1.2	53.1	1.15	0.95

циональных групп. При соотношении  $H/C < 1$  можно говорить о преобладании в структуре гуминовых кислот ароматических фрагментов. Если же это отношение  $> 1.4$ , то структура гуминовых кислот носит преимущественно алифатический характер [24]. Более низкие значения  $H/C$  наблюдались для образцов ГК углей, что свидетельствует о высоком вкладе ненасыщенных фрагментов в структуру макромолекул. Механообработка ка-

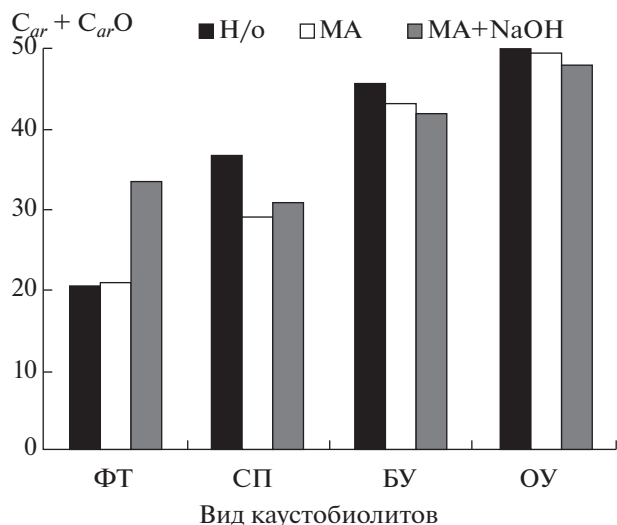
устобиолитов приводит к увеличению атомного отношения  $H/C$ , что свидетельствует о снижении доли ненасыщенных фрагментов в макромолекулах ГК (табл. 2).

Кислород входит как в состав каркасной, так и периферийной части макромолекулы. В последнем случае он сконцентрирован преимущественно в углеводных фрагментах [25]. Более высокая насыщенность кислородом макромолекул ГК характерна для торфов, после механоактивации которых заметных изменений в отношении  $O/C$  не наблюдается (табл. 3). В макромолекулах ГК после механоактивации углей отмечается незначительное увеличение значений  $O/C$ . В присутствии кислорода воздуха возможно протекание реакций окисления, за счет чего в большинстве образцов ГК возрастает содержание фенольных гидроксидов и в ряде случаев – карбоксильных групп, на долю которых приходится не более 75% кислорода (табл. 2). Незначительное изменение значений  $O/C$  может быть связано с перераспределением кислорода по отдельным фрагментам ГК.

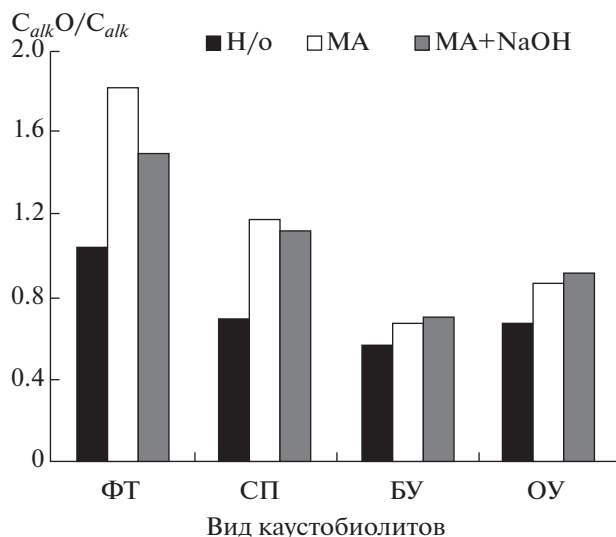
По данным анализа фрагментного состава ГК, методом ЯМР<sup>13</sup>C-спектроскопии рассчитаны показатели окисленности ароматических  $C_{ar}O/C_{ar} + C_{ar}O$  и алкильных фрагментов  $C_{alk}O/C_{alk}$ , степень ароматичности  $\Sigma C_{ar} + C_{ar}O$  (рисунки 3–5). На рис. 3 показано, что степень окисленности ароматических фрагментов ГК значительно воз-



**Рис. 3.** Изменение степени окисленности ароматических фрагментов  $C_{ar}O/C_{ar} + C_{ar}O$  в ГК, выделенных из фускум-торфа (ФТ), сосново-пушицевого торфа (СП) и бурого угля (БУ), окисленного угля (ОУ) после механоактивации.



**Рис. 4.** Изменение степени ароматичности  $\Sigma C_{ar} + C_{ar}O$  ГК, выделенных из фускум-торфа (ФТ), сосново-пушицевого торфа (СП) и бурого угля (БУ), окисленного угля (ОУ) после механоактивации.



**Рис. 5.** Изменение окисленности алкильных фрагментов  $C_{alk}O/C_{alk}$  ГК выделенных из фускум-торфа (ФТ), сосново-пушицевого торфа (СП), бурого угля (БУ), окисленного угля (ОУ) после механоактивации.

растает после механоактивации торфов без реагента и в присутствии 3 мас. % NaOH. Для ГК из бурого и окисленного углей данный показатель незначительно увеличивается. Степень ароматичности ГК всех исследованных каустобиолитов незначительно снижается после механоактивации, за исключением ГК из фускум-торфа (рис. 4). Степень окисленности алкильных фрагментов ГК после механоактивации всех без исключения каустобиолитов повышается, что свидетельствует о протекании процессов окислительной деструкции периферической части молекул (рис. 5).

Сложность состава каустобиолитов, многообразие компонентов органической и неорганической природы, взаимодействие между ними, а также возможность протекания различных побочных реакций не позволяют в полной мере интерпретировать результаты механохимических превращений ГК, поэтому для упрощения поставленной задачи проведены эксперименты по механоактивации ГК, предварительно выделенных из сосново-пушицевого торфа, позволившие исключить перечисленные выше факторы. В табл. 4 приведены результаты исследований по

влиянию механоактивации выделенных из торфа ГК на их элементный состав.

В элементном составе ГК наблюдается снижение содержания атомов углерода и увеличение доли остальных элементов. При механическом воздействии возможна деструкция высокомолекулярных соединений с фиксацией гуминовыми кислотами азота и кислорода из воздуха [22]. Данные элементного анализа показывают значительное возрастание атомных отношений H/C и O/C и снижение C/N после механоактивации ГК, что свидетельствует об уменьшении степени ароматичности и увеличении кислородсодержащих и азотсодержащих фрагментов в макромолекулах ГК. Следовательно, при механоактивации предварительно выделенных ГК происходят более глубокие превращения, приводящие к изменению не только периферической части молекул.

Анализ фрагментного состава ГК по данным ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии также свидетельствует о заметном снижении доли углерода в ароматических фрагментах и повышении в окисленных фрагментах после механоактивации предварительно выделенных ГК (табл. 5). Степень окисленности алкильных фрагментов  $C_{alk}O/C_{alk}$  (1.61 и

**Таблица 4.** Влияние механоактивации предварительно выделенных ГК на элементный состав (н/о – не обработанный)

Образец ГК	C	H	N	O	Атомное отношение		
	мас. % на <i>daf</i>				H/C	O/C	C/N
Сосново-пушицевый, (н/о)	55.6	5.6	2.9	35.8	1.22	0.48	22.4
Сосново-пушицевый, МА	53.4	6.6	3.1	36.9	1.50	0.52	20.1
Сосново-пушицевый, МА + NaOH	51.6	6.2	3.3	39.3	1.44	0.57	20.8

**Таблица 5.** Влияние механоактивации предварительно выделенных ГК на фрагментный состав (по данным метода ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии)

Образец ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, отн. %						
	C=O	C <sub>хин</sub>	COOH	C <sub>ar</sub> O	C <sub>ar</sub>	C <sub>alk</sub> O	C <sub>alk</sub>
Сосново-пушицевый (н/о)	0.8	2.1	6.3	6.3	30.4	21.8	31.6
Сосново-пушицевый, МА	2.1	1.5	8.2	9.5	24.1	33.6	20.8
Сосново-пушицевый, МА + NaOH	2.3	1.3	7.9	10.8	22.1	32.4	23.2

1.40 соответственно) в структуре механоактивированных ГК возросла в 2 раза. Увеличилось количество карбоксильных и карбонильных групп.

### ВЫВОДЫ

После механоактивации бурого угля с 12% твердого гидроксида натрия ГК извлекаются водой в таком же количестве, как и из механоактивированного угля 0.1 н. NaOH. Для извлечения ГК из окисленного угля концентрация твердого гидроксида натрия снижается до 5–8%.

Снижение молекулярной массы и увеличение количества карбоксильных групп и фенольных гидроксидов в структуре ГК связано с окислительной деструкцией, протекающей в процессе механоактивации каустобиолитов за счет кислорода воздуха.

В процессе механохимической активации торфов отмечены изменения в периферической части и ароматическом каркасе ГК. При механоактивации более преобразованных каустобиолитов (бурых и окисленных бурых углей) – только в периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами.

При механоактивации ГК предварительно выделенных торфов происходят более глубокие превращения в их структуре, связанные с процессами окисления, приводящими к увеличению количества кислородсодержащих групп, степени окисленности ароматических и алифатических фрагментов и снижению ароматичности макромолекул.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bossuyt H., Six J., Hendrix P.F.* // Soil Biol. Biochem. 2005. V. 37. P. 251.
2. *Lal R.* // Science. 2004. V. 304 P. 1623.
3. *Zhao J., Wang Z., Ghosh S., Xing B.* // Environmental Pollution. 2014. V. 184. P. 145.
4. *Hur J., Lee B.-M., Shin K.-H.* // Chemosphere. 2014. V. 111. P. 450.
5. *Ferretto N., Tedetti M., Guigue C., Mounier S., Redon R., Goutx M.* // Chemosphere. 2014. V. 107. P. 344.
6. *Wang X., Guo X., Yang Y., Tao S., Xing B.* // Environmental Science & Technology. 2011. V. 45. P. 2124.
7. *Yang Y., Shu L., Wang X., Xing B., Tao S.* // Environmental Science & Technology. 2011. V. 45. P. 3996.
8. *Yudov M.V., Zhilin D.M., Pankova A.P., Rusanov A.G., Perminova I.V., Petrosyan V.S., Matorin D.N.* // Springer. Printed in the Netherlands. 2005. P. 485.
9. *Ксенофонтова М.М.* Окисление лигнином озонном в присутствии ионов переходных металлов и перекиси водорода Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2003. 23 с.
10. *Rhee D.S., Jung Y.-R.* // Anal. Sci. Technol. 2000. V. 13. P. 241.
11. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2000. 44 с.
12. *Сасина В.Н., Румянцева З.А., Певзнер З.И.* // ХТТ. 1985. № 3. С. 30.
13. *Шишков В.Ф., Верходанова Н.Н., Егорьков А.Н., Тутурина В.В.* // ХТТ. 1984. № 5. С. 35.
14. *Wang G.S., Hsieh S.T. and Hong C.S.* // Wat. Res. 2000. V. 34. P. 3882.
15. *Мальцева Е.В., Нечаев Л.В., Юдина Н.В., Чайковская О.Н.* // ХТТ. 2017. № 1. С. 3. 10.7868/S0023117717010066 [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 1, p. 3. 10.3103/S0361521917010062]
16. *Савельева А.В., Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* // ХТТ. 2017. № 1. С. 56. 10.7868/S0023117717010091 [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 1, p. 51. 10.3103/S0361521917010098]
17. *Иванов А.А., Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* // ХТТ. 2016. № 1. С. 9. 10.7868/S0023117716010059 [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 1 P. 7. 10.3103/S0361521916010055]
18. *Савельева А.В., Юдина Н.В., Березина Е.М., Петрова Е.В.* // ХТТ. 2016. № 2. С. 10. 10.7868/S0023117716020109 [Solid Fuel Chemistry, 2016, V. 50, no. 2, p. 76. 10.3103/S0361521916020105]
19. *Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И.* // ХТТ. 2015. № 4. С. 3. 10.7868/S002311771504009X [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 201. 10.3103/S0361521915040096]
20. *Ломовский О.И., Болдырев В.В.* Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН. Сер. Экология. 2006. Вып. 79. 221 с.
21. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
22. *Пройдаков А.Г., Полубенцев А.В., Кузнецова Л.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 641.
23. *Куликова М.П.* // Фундаментальные исследования. Хим. науки. 2014. № 6. С. 54.
24. *Rice J.A., MacCarthy P.* // Org. Geochem. 1991. V. 17. P. 635.
25. *Wershaw R.L., Mikita M.A., Steelink C.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V.15. P. 1461.
26. *Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 830. [Physics of the Solid State, 2005, vol. 47, no. 5, p. 856 10.1134/1.1924845]