

КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И Fe(III) КАК ОСНОВА ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА

© Е. В. Линкевич¹, Н. В. Юдина²

¹ Отдел комплексных научных исследований Карельского научного центра РАН,
185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11

² Институт химии нефти СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4
E-mail: maltseva2@gmail.com

Поступила в Редакцию 7 сентября 2022 г.

После доработки 25 декабря 2023 г.

Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Комплекс механохимически модифицированных гуминовых кислот и Fe(III) был получен методом соосаждения путем изменения pH от 12 до 2. Взаимодействие Fe(III) с гуминовыми кислотами происходит через ионизированные группы. Ионизированные фенольные и карбоксильные группы гуминовых кислот при pH 8–12 связывают Fe³⁺. При pH < 7.5 в ионный обмен с положительно заряженными формами железа {[Fe(OH)₂]aq}⁺ и {[Fe(OH)]aq}²⁺ вступают карбоксильные группы алифатических и ароматических фрагментов гуминовых кислот. Сорбционная обменная емкость модифицированных гуминовых кислот сохраняется до 50% и зависит от доли гуминового компонента в составе комплекса. Активными центрами органоминерального комплекса являются отрицательно заряженные кислородсодержащие функциональные группы макромолекул модифицированного гуминового компонента и положительно заряженные мицеллярные формы Fe(III). Гуминовый комплекс с Fe(III) может быть использован в качестве основы геохимического барьера для снижения концентрации загрязняющих химических элементов и органических экотоксикантов в почве.

Ключевые слова: гуминовые кислоты; комплекс; железо; модификация; механохимическая обработка; окисленный бурый уголь; геохимический барьер

DOI: 10.31857/S0044461823100043; EDN: SFOYEA

Для восстановления состояния почв после техногенного воздействия могут быть применены геохимические барьеры. В состав геохимических барьеров входит неорганическая матрица (цеолит, глина, минералы) и активный компонент, которым являются гуминовые кислоты (ГК) твердых каустобиолитов (торф, почва, уголь), способный взаимодействовать с пестицидами, органическими полиароматическими углеводородами, ионами тяжелых металлов и снижать распространение токсичных веществ в окружающей среде [1]. Гуминовые кислоты проявляют барьерные функции за счет кислородсодержащих функциональных групп, формирующих сорбционную обменную емкость и определяющих отрицательный заряд гуминового вещества [2]. Сорбционная актив-

ность минеральных компонентов геохимического барьера зависит от состава и размера частиц минеральной матрицы, а также формы и площади их поверхности [3, 4]. Взаимодействие гуминовых кислот с минеральными почвенными матрицами под действием кислородсодержащих функциональных групп приводит к частичному растворению минерала [5].

Сорбционные свойства гуминовых кислот и минеральных компонентов в целом хорошо изучены, в то время как свойства органоминеральных композитов на их основе остаются малоизученными. Так, влияние гуминовых кислот на иммобилизацию катионов Cd(II) твердым компонентом Fe(OH)₃ рассматривалось в [6]. Авторы заключили, что Fe(OH)₃ в полученном композите ГК–Fe является основным

сорбентом Cd(II). Также не учитываются коллоидные свойства отрицательно заряженных функциональных групп гуминовых кислот и положительно заряженных форм Fe(III) в растворе в присутствии Fe(OH)₃ [7]. В зависимости от pH среды взаимодействие двух компонентов будет определяться дисперсным состоянием и количеством ионизированных функциональных групп ГК.

Повышение количества кислородсодержащих функциональных групп гуминовых кислот необходимо для получения прочного органоминерального комплекса с Fe(III), обладающего амфифильными свойствами в водной среде. Одним из таких способов является механохимическая активация каустобиолитов, которая позволяет в 10–12 раз увеличить количественный выход целевого компонента. В результате механохимической модификации были получены гуминовые кислоты, растворимость в воде которых возрастала до 60%. Проводимые исследования состава и свойств модифицированных гуминовых кислот показали увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп, улучшение поверхностно-активных и сорбционных свойств [8, 9].

Цель работы — изучение механизма формирования комплексного соединения механохимически модифицированных гуминовых кислот и Fe(III) в зависимости от pH среды.

Экспериментальная часть

Механохимическую обработку угля (месторождение Ching-Chai, Xinjiang Autonomous Region, КНР) проводили в мельнице-активаторе АГО-2С (ЗАО «НОВИЦ») виброцентробежного типа с использованием в качестве воздействующих тел металлических шаров (инструментальная сталь ШХ15, твердость не менее 62 HRC) диаметром 8 мм. Принцип работы описан в [10]. Окисленный бурый уголь предварительно измельчали до размера частиц 2 мм и смешивали с сухим реагентом NaOH (ч.д.а., АО «Химические реактивы, препараты, особо чистые вещества») в количестве 8 г на 100 г сухой массы угля. После этого добавляли кремнийсодержащий абразивный материал (песок, фракция 1.6–1.8 мм, ч.д.а., Merck, кат. номер 1.07711.1000) в массовом соотношении смесь угля + NaOH:кремнийсодержащий материал = 1:3. Подготовленную смесь засыпали на 1/3 часть в барабаны с мелющими шарами. Уголь обрабатывали 2 мин при центробежном ускорении барабанов 600 м·с⁻².

Гуминовые кислоты выделяли из исходного (ГК1) и механоактивированного окисленного бурого угля

(ГК_{мод}) методом щелочной экстракции 0.1 М NaOH (первичный стандарт, ООО «Уралхиминвест») в течение 1 ч 2 раза. Экстракты объединяли. Осаждение гуминовых кислот проводили 10%-ным раствором HCl (х.ч., АО «Химические реактивы, препараты, особо чистые вещества») до pH 2.0 при контроле pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. После коагуляции образцы ГК1 и ГК_{мод} центрифугировали (5000 об·мин⁻¹) в течение 4 мин и промывали дистиллированной водой (аквадистиллятор АЭ-15, ООО «Производственная фирма «Ливам») до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы (проба с 0.1 М AgNO₃, первичный стандарт, ООО «Уралхиминвест»). Полученные ГК1 и ГК_{мод} сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы при температуре 60°C.

Определение средней молекулярной массы гуминовых кислот проводили методом гель-проникающей хроматографии на сефадексе G-75 (Pharmacia) с использованием элюента — 7 М раствора мочевины (ч.д.а., Merck, кат. номер 1.08484.1000).

Образец гуминовых кислот (10 мг) растворяли в 2 см³ 0.02 М NaOH и доводили объем до 10 см³ приготовленным раствором 7 М мочевины. Набухший в течение 1 сут гель G-75 переносили в хроматографическую колонку (длина 100 см, диаметр 2.5 см) и многократно промывали 7 М раствором мочевины до полной подготовки колонки. Объем элюента между гранулами в колонке V_0 составлял 30 см³. Общий объем колонки — 160 см³. Затем 2 см³ полученного раствора переносили на бумажный фильтр. После распределения гуминовых кислот в объеме геля к колонке подключали постоянный приток элюента, скорость протекания которого составляла 40 см³·ч⁻¹. Элюат собирали в пробирки объемом 2 см³. Поглощение каждой фракции измеряли при длине волны 465 нм. Расчет средней молекулярной массы проводили по формуле

$$\lg MM = 5.624 - 0.752(V_e/V_0), \quad (1)$$

где MM — средняя молекулярная масса (Да), V_e — объем элюата (см³), V_0 — объем растворителя между гранулами («свободный» объем колонки) (см³).

Определение функциональных групп образцов гуминовых кислот проводили методом потенциометрического титрования. Навески образца 0.025, 0.050, 0.100 г растворяли в 10 см³ NaOH (0.1 М) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ПЭ-6100 (ООО «ЭКРОСХИМ») в течение 15 мин. Раствор 2.5 М NaCl (х.ч., ООО «Химмед») объемом 20 см³ добавляли после полного растворения гуминовых кислот. Поверхностные группы ГК титровали раствором

0.1 М HCl и фиксировали pH на приборе Мультитест ИПЛ-103 (ООО «Научно-производственное предприятие «СЕМИКО»). Эксперимент проводили в трехкратной повторности.

Стандартную энергию ионизации функциональных групп ГК (ΔF) рассчитывали по уравнению, применяемому для случая мономерных кислот:

$$\Delta F = -RT \ln K_a, \quad (2)$$

где K_a — константа кислотности, R — универсальная газовая постоянная ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), T — температура (К).

Процесс агрегации изучали на стандартном образце гуминовых кислот, выделенных из бурого угля (Humic Acid, техн., Sigma-Aldrich, кат. номер 53680), методом фотонной корреляционной спектроскопии (анализатор размеров частиц PhotocorComplex, ООО «Фотокор»). Изучение проводили при разных значениях pH: 12, 8, 6, 4. Концентрация гуминовых кислот в растворе составляла $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Определение коэффициента диффузии радиуса сферических частиц проводили определением спектрального состава рассеянного света раствора образца с дальнейшим расчетом в соответствии с уравнением Смолуховского.*

Для изучения взаимодействия функциональных групп модифицированных гуминовых кислот с Fe(III) в растворе гуминовые кислоты массой 0.025, 0.05, 0.10 г растворяли в 10 см^3 0.1 М NaOH при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 мин. После добавления NaCl (2.5 М) объемом 20 см^3 проводили потенциометрическое титрование свежеприготовленным раствором 0.03 М FeCl₃ (ч., >98%, б/в, SRL, кат. номер 72287-500). Количество свободных функциональных групп рассчитывали по формуле

$$E = \frac{c(V_0 - V_1)}{m}, \quad (3)$$

где E — количество функциональных групп ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$); c — концентрация HCl или FeCl₃ (М); V_0 и V_1 — объемы раствора реагента, пошедшего на титрование «холостой» пробы и раствора гуминовых кислот (мл); m — масса образца (г).

Полученный комплекс промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 20°C в течение 2 сут в темном месте. Массовое соотношение ГК_{мод} и минеральной фазы составило 1:1.6.

Определение изоэлектрической точки Fe(OH)₃ проводили потенциометрическим титрованием раствора NaOH (10 см^3 , 0.1 М) раствором свежеприготовленного 0.03 М FeCl₃ в присутствии электролита NaCl (2.5 М).

Термогравиметрический анализ и дифференциально-термический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1, 25–800°C, $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере воздуха. Масса навески составляла $1 \cdot 10^{-2} \text{ г}$.

Структурные изменения ГК_{мод} и ГК_{мод}Fe анализировали с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 5700 с Raman модулем (ThermoElectron) в таблетках KBr. ИК-спектр гуминовых кислот характеризуется следующими полосами поглощения ν , см^{-1} : 3398 (ОН-группы, связанные Н-связями); 3058 (С—Н ароматического кольца); 2928 (CH₂, CH₃); 1708 [C=O в карбоксильной группе (—ArCOOH, —C_nCOOH)]; 1598 (C=C ароматических групп); 1368 (плоскостные деформационные колебания —О—Н, карбоксилат-ионы); 1254 [H—О—C(Ph) в (Ph)C—OОН]; 1100 (C—O—C); 1032 (C—ОН) [11].

Обсуждение результатов

Бурый уголь является высокогумифицированным объектом, гуминовые вещества которого характеризуются высоким содержанием углерода и ароматических фрагментов. Макромолекулы гуминовых кислот находятся в растворе в виде надмолекулярных образований, содержащих большое количество функциональных групп. Средние молекулярные массы гуминовых кислот характеризуют количество межмолекулярных связей и суммарную энергию надмолекулярных структур.** Для оценки влияния эффективности механохимической модификации гуминовых кислот проводили измерение средних молекулярных масс в сравнении со стандартным образцом гуминовых кислот, выделенных из бурого угля. Гель-хроматограмма исходных гуминовых кислот имеет один четко выраженный пик (рис. 1). Рассчитанные величины средних молекулярных масс ГК1 и ГКА составляют 40 и 38 кДа соответственно. После модификации угля структура ГК_{мод} претерпевает существенные изменения. Гель-хроматограммы исходных и модифицированных гуминовых кислот значительно различаются (рис. 1): отсутствует характерный пик, соответствующий высокомолекулярной фракции ГК1, и появляется второй уширенный пик без четко выраженного максимума, определяющий преобла-

* Пискунов В. Н. Теоретические модели кинетики формирования аэрозолей. С.: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. 209 с.

** Русьянова Н. Д. Углекислоты. М.: Наука, 2003. 316 с.

дание низкомолекулярных фракций в образце ГК_{мод}. Средняя молекулярная масса ГК_{мод} снижается в 5 раз (8 кДа), что подтверждает разрушение укрупненных агрегированных фрагментов макромолекул гуминовых кислот после механохимической обработки угля.

Высокомолекулярные органические гуминовые кислоты формируют дисперсные растворы в процессе пептизации. Прочность связей между макромолекулами зависит от содержания функциональных групп гуминовых кислот, их способности к диссоциации и замещению поливалентными ионами. Гуминовые кислоты содержат в преобладающем количестве фенольные ($-\text{Ar}-\text{OH}$) и карбоксильные группы [$-\text{Ar}(\text{C}_n)-\text{COOH}$], расположенные при ароматическом кольце и на концах углеводородных цепочек [12].

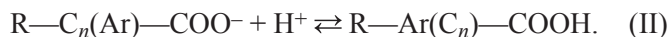
В исходных гуминовых кислотах сорбционная обменная емкость составляет 22, в стандартном образце — 19 ммоль·г⁻¹ (табл. 1). Такая разница обусловлена повышенным содержанием поверхностных функциональных групп в исходных гуминовых кислотах в результате естественного окисления соединений в составе горных пород по сравнению с гуминовыми кислотами неокисленного бурого угля. После модификации сорбционная обменная емкость гуминовых кислот увеличивается на 12,4%.

На примере стандартного образца гуминовых кислот прослеживается изменение радиуса частиц в зависимости от pH (рис. 2). В щелочных растворах (pH > 12) функциональные группы гуминовых кислот находятся в ионизированном состоянии [13, 14]. Средний размер частиц гуминовых кислот составляет 126 нм, что характеризует раствор как ультрамикрорегерогенную дисперсную систему. В диапазоне pH 8–12 происходит ассоциация ионизированных фенольных групп гуминовых кислот с H⁺ (I). Высокие

показатели константы кислотности (pK_{a1}) указывают на слабые кислотные свойства $-\text{Ar}-\text{OH}$ -групп, содержание которых преобладает в гуминовых кислотах окисленного бурого угля по сравнению со стандартным образцом (табл. 1). При понижении pH до 8 в растворе радиус частиц ГКА увеличивается до 180 нм (рис. 2).



При pH 5–8 в растворе гуминовых кислот происходит ассоциация двух типов карбоксильных групп, характеризующихся величинами pK_{a2} и pK_{a3} (II). Показатели pK_{a2} и ΔF_2 снижаются в ряду ГКА > ГК1 > > ГК_{мод} (табл. 1). Также понижение pH раствора сопровождается увеличением радиуса дисперсных частиц ГКА от 200 до 600 нм, что в 3 раза выше размера частиц в слабощелочном растворе.



Карбоксильные группы гуминовых кислот при pH < 5 в растворе характеризуются показателем константы кислотности 4,2–4,4. При этом механохимическая модификация гуминовых кислот не оказывает влияния на величину pK_{a3}. Размер дисперсных частиц ГКА в растворе увеличивается и достигает значений выше 800 нм.

Последовательная ассоциация кислородсодержащих функциональных групп и увеличение размера частиц гуминовых кислот способствуют агрегации макромолекул в результате скручивания и укрупнения частиц. Механохимическая модификация увеличивает количество групп $-\text{Ar}-\text{OH}$ и $-\text{C}_n-\text{COOH}$ в результате дополнительного окисления в механохимическом реакторе в среде воздуха [14]. Увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп объясняет возрастание кислотно-основной активности ГК_{мод}.

Взаимодействие макромолекул гуминовых кислот с ионами металлов в растворах происходит за счет функциональных групп [15–17]. Добавление Fe(III) в раствор ионизированных гуминовых кислот вызывает агрегацию ГК_{мод} и осаждение Fe(OH)₃. Сорбционная обменная емкость ГК_{мод} в комплексе с Fe(III) снижается в 2 раза (табл. 1). Функциональные группы ГК_{мод} взаимодействуют с Fe(III) во всем диапазоне pH (рис. 3). Доля групп $-\text{Ar}-\text{OH}$ увеличивается в комплексе ГК_{мод}Fe с ростом концентрации ГК_{мод}. Максимальное содержание фенольных групп в составе комплекса соответствует 35% исходного количества данного типа групп. Доля карбоксильных групп $-\text{Ar}(\text{C}_n)-\text{COOH}$ (pK_a 7,0) при увеличении

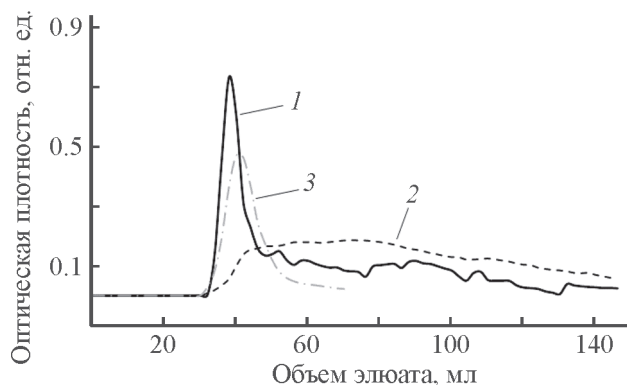


Рис. 1. Гель-хроматограммы гуминовых кислот.

1 — исходные гуминовые кислоты, выделенные из окисленного бурого угля; 2 — механохимически модифицированные гуминовые кислоты; 3 — стандартный образец гуминовых кислот (Sigma-Aldrich, кат. номер 53680).

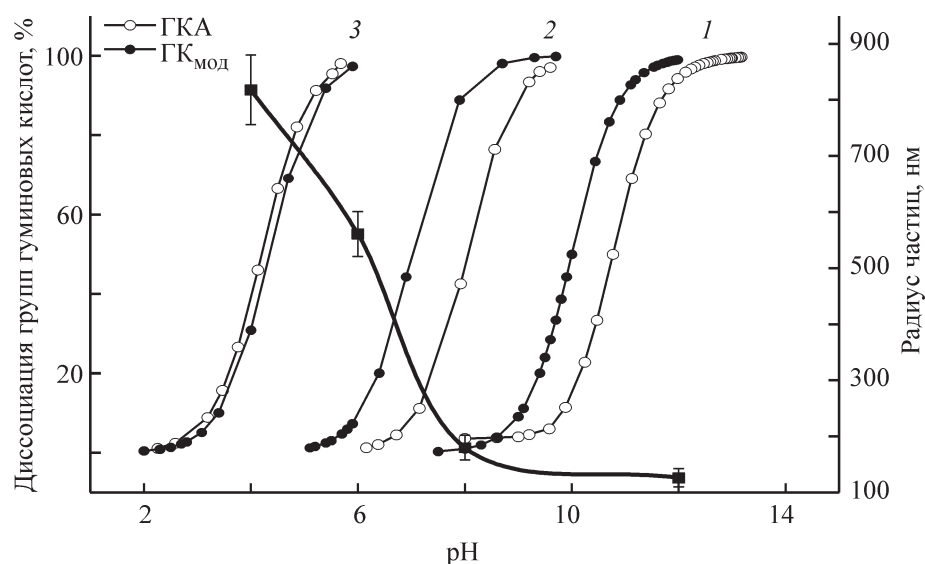


Рис. 2. Зависимость степени диссоциации функциональных групп фрагментов механохимически модифицированных гуминовых кислот, стандартных гуминовых кислот (Sigma-Aldrich, кат. номер 53680) и радиуса частиц стандартных гуминовых кислот от pH раствора.

1 — $-\text{Ar}-\text{OH}$, 2 — $-\text{Ar}(\text{C}_n)-\text{COOH}$, 3 — $-\text{C}_n(\text{Ar})-\text{COOH}$.

количества гуминовых кислот в комплексе достигает 19 отн%. Количество карбоксильных групп в составе комплекса, диссоциирующих при $\text{pH} < 5$, не зависит

от концентрации $\text{ГК}_{\text{мод}}$ и варьируется в пределах 12.1–12.7 отн%. Вероятно, функциональные группы в макромолекулах модифицированных гуминовых

Таблица 1

Физико-химические параметры кислотно-основных свойств исходных и механохимически модифицированных гуминовых кислот с Fe(III)

Зольность, мас%	Функциональные группы	Количество функциональных групп, ммоль·г ⁻¹	Сорбционная обменная емкость, ммоль·г ⁻¹	Показатель константы кислотности	Энергия ионизации, кДж·моль ⁻¹
Стандартные гуминовые кислоты					
0.5	—A _r —OH	10.5 ± 0.4*	18.9	11.1	63.0
	—A _r (C _n)—COOH	6.1 ± 0.3		8.1	46.0
	—C _n —COOH	2.3 ± 0.1		4.2	23.8
Исходные гуминовые кислоты бурого угля					
0.9	—A _r —OH	11.8 ± 0.8	22.0	9.8	55.9
	—A _r (C _n)—COOH	7.9 ± 0.1		7.4	42.2
	—C _n —COOH	2.3 ± 0.2		4.4	25.1
Модифицированные гуминовые кислоты					
11.7	—A _r —OH	13.1 ± 0.3	25.1	10.2	57.0
	—A _r (C _n)—COOH	8.0 ± 0.5		7.0	39.9
	—C _n —COOH	4.0 ± 0.2		4.4	24.8
Комплекс модифицированных гуминовых кислот с Fe(III)					
49.0	—A _r —OH	6.8 ± 0.2	12.2	—	—
	—A _r (C _n)—COOH	4.4 ± 0.2		—	—
	—C _n —COOH	0.9 ± 0.1		—	—

* Указан доверительный интервал ($P = 0.95$), количество повторов — 3; «—» — измерения не проводились.



Рис. 3. Количество функциональных групп гуминовых кислот, участвующих в образовании комплекса модифицированных гуминовых кислот в присутствии Fe(III), в зависимости от концентрации модифицированных гуминовых кислот.

1 — фенольные группы (pK_{a1} 10.2), 2 — карбоксильные группы (pK_{a2} 7.0), 3 — карбоксильные группы (pK_{a3} 4.4).

кислот с pK_{a1} 10.2 и pK_{a2} 7.0 вступают в реакцию с Fe(III) и его формами в щелочной среде в связи со слабыми кислотными свойствами.

Влияние органического вещества на размер частиц коллоидного железа подробно изучался рядом исследователей [16, 17]. Они обнаружили наличие комплексных частиц органического вещества с Fe(OH)₃ различного состава и размера. Наиболее крупные частицы (300–900 нм) относились к комплексу железа с растворенным органическим веществом, средний размер (100–200 нм) относился к отрицательно заряженным анионам органического вещества. Мелкодисперсные частицы $\{[Fe(OH)_2]aq\}^+$ и $\{[Fe(OH)]aq\}^{2+}$ могли находиться в растворе и частично взаимодействовать с растворенным органическим веществом.

Чтобы оценить особенности взаимодействия Fe(III) с функциональными группами гуминовых кислот, необходимо оценить изменение поверхностного заряда образующегося Fe(OH)₃ в растворе путем изменения pH от 12 до 2 в зависимости от концентрации Fe(III) (рис. 4).

В результате добавления раствора FeCl₃ в раствор NaOH образуются отрицательно заряженные формы железа $\{Fe(OH)_4aq\}^-$ (pK_h 10), которые являются термодинамически неустойчивыми [18]. В растворе одновременно могут существовать Fe(OH)₃ и Fe³⁺, который является комплексообразователем. В работе [5] экспериментально установили, что в щелочной среде (pH 9–12) растворимость аморфного Fe(OH)₃ увеличивается особенно в присутствии электролита NaCl (0.7–5.0 M). Функциональные группы —Ar—OH

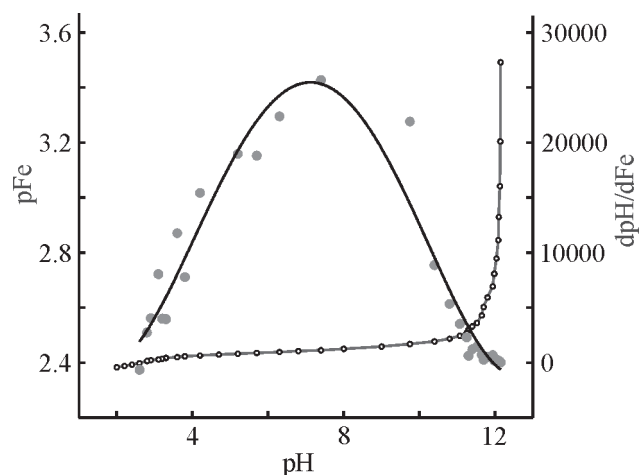


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования NaOH (0.1 M) раствором FeCl₃ (0.03 M) в присутствии NaCl (2.5 M).

и —C_n(Ar)—COOH модифицированных гуминовых кислот, диссоциирующие в диапазоне pH 9–12, взаимодействуют с Fe³⁺ и частично сорбируются Fe(OH)₃, что объясняется возрастанием количества слабых фенольных и карбоксильных групп в комплексе ГК_{мод}Fe (рис. 3).

С понижением pH до 7.5–8.0 Fe(III) переходит в форму $\{Fe(OH)_3aq\}^0$, растворимость которой увеличивается в присутствии гуминовых кислот [7]. В работе [19] обнаружено, что Fe(OH)₃ при pH 7 находится в виде дискретных частиц в сетях аморфного органического углерода. Укрупненные частицы ГК (200–300 нм) являются органической матрицей, захватывающей аморфное железо (рис. 2).

При pH 4.5–7.5 в растворе происходит перезарядка мицеллы аморфной формы железа на «+», что приводит к увеличению содержания форм $\{[Fe(OH)_2]aq\}^+$ (pK_h 5.6) и $\{[Fe(OH)]aq\}^{2+}$ (pK_h 4.9) [19]. Такие положительно заряженные мицеллы способны взаимодействовать по ионному механизму с группами —C_n—COO⁻ при данных условиях и формировать мицеллы на поверхности гуминовых кислот типа $\{[Fe(OH)_2]aq\}^+C_n-COO^-$, $\{[FeOH]aq\}^{2+}(-C_n-COO^-)_2$.

Свободные функциональные группы гуминовых кислот в составе комплекса сохраняют поверхностный отрицательный заряд в ГК_{мод}Fe и могут участвовать в адсорбции, комплексообразовании или ионном обмене с другими молекулами или ионами тяжелых металлов.

Термогравиметрический анализ позволяет оценить изменение структуры гуминовых образцов после модификации и взаимодействия с Fe(III) (рис. 5). Эндотермический эффект исходных гуминовых кис-

лот выражен слабо и фиксируется при температуре до 200°C, обусловленный потерей массы воды. Деструкция исходных гуминовых кислот происходит в интервале температур 347–500°C и сопровождается значительным экзотермическим эффектом, максимальная величина которого соответствует температуре 423°C (рис. 5). Разложение органического вещества в данном температурном диапазоне относится к реакциям декарбоксилирования и дегидрирования углеводородных фрагментов гуминовых кислот, расположенных в периферической части, деструкцией ароматических фрагментов. Протекание реакции полного разложения органического вещества при температуре до 500°C указывает на преобладание в структуре длинных углеводородных цепочек.

Кривая дифференциально-термического анализа модифицированных гуминовых кислот имеет два температурных максимума при 436 и 542°C (рис. 5). При температуре 436°C доля периферической части макромолекул снижается до 17.1 мас% по сравнению с 93 мас% исходных гуминовых кислот (табл. 2). Появление второго температурного максимума (542°C) обусловлено процессом деструкции ароматической

части ГК_{мод}, увеличением количества сопряженных связей в модифицированной структуре, что способствует повышению устойчивости гуминовых кислот к термодеструкции. Доля ароматических фрагментов составляет 62.3 мас%. Таким образом, механохимическая модификация разрушает периферическую часть макромолекул, повышает количество кислых функциональных групп, снижает средние молекулярные массы. Жесткие условия модификации изменяют фрагменты гуминовых кислот с ароматическими кольцами и повышают термическую устойчивость вещества [20].

Структурное преобразование макромолекул ГК_{мод} после механохимической модификации является причиной повышения критической концентрации мицеллообразования [8]. Для формирования плотных мицелл в растворе требуется большее количество макромолекул ГК_{мод}, чем в случае исходных гуминовых кислот. Поэтому в результате механохимической обработки бурого угля происходит разрушение межмолекулярных связей макромолекул гуминовых кислот и увеличение низкомолекулярных термически устойчивых фрагментов в составе ГК_{мод}.

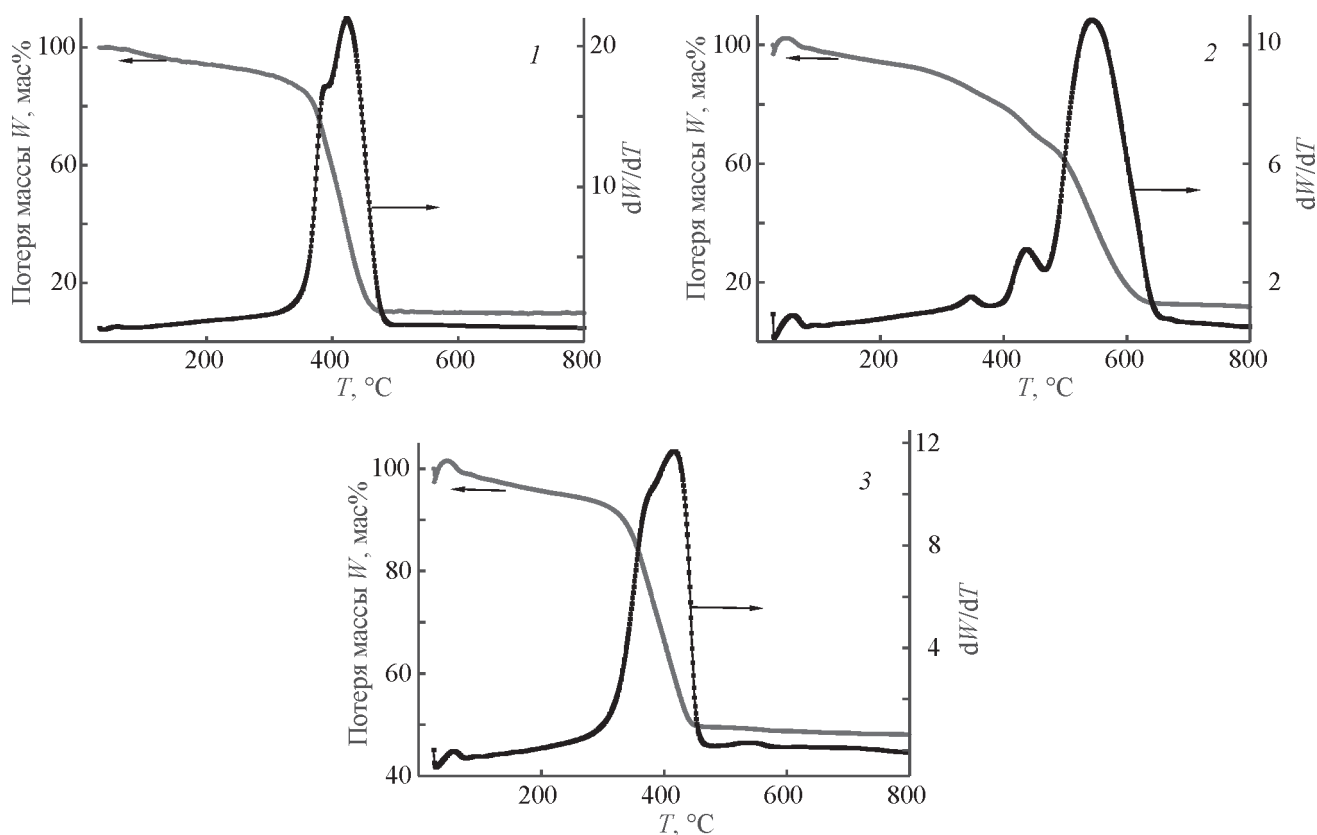


Рис. 5. Кривые термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исходных гуминовых кислот (1), механохимически модифицированных гуминовых кислот (2), комплекса модифицированных гуминовых кислот в присутствии Fe(III) (3).

Таблица 2
Результаты термогравиметрического анализа гуминовых кислот

Образец	Потеря массы, %			Температура пика экзотермического экстремума, °С		Площадь пиков, $\text{мкВ} \cdot \text{с} \cdot \text{мг}^{-1}$
	<200°C	200–447°C	>447°C	1	2	
Исходные гуминовые кислоты	6.5	93.5	Не обнаружено	424	Не обнаружено	10263
Модифицированные гуминовые кислоты	8.1	17.07	62.3	736	542	7968
Комплекс модифицированных гуминовых кислот с Fe(III)	10.3	86.7	3.0	416	533	6781

Дифференциальная кривая потери массы образца $\text{ГК}_{\text{мод}}\text{Fe}$ имеет два температурных максимума, как в случае модифицированных гуминовых кислот (рис. 5). При температуре 533°C деструкция гуминовых кислот составляет 3 мас%. В области температур 200–447°C отмечается наибольшая деструкция вещества (86.7 мас%), характерная для исходных гуминовых кислот, что, возможно, объясняется уменьшением цепи сопряжения связей в макромолекулах. Снижение термической устойчивости комплекса Fe(III) с гуминовыми кислотами подтверждается снижением площадей пиков кривых ДТА, пропорциональных тепловому эффекту реакции разложения гуминовых кислот, в ряду $\text{ГК1} > \text{ГК}_{\text{мод}} > \text{ГК}_{\text{мод}}\text{Fe}$ (табл. 2). Также

данный факт был обнаружен при исследовании ряда комплексов гуминовых кислот с тяжелыми металлами в работе [21]. Взаимодействие кислородсодержащих функциональных групп $\text{ГК}_{\text{мод}}$ с Fe(III) оказывает значительное влияние на конформационные превращения макромолекул. Скорее всего Fe(III) связывается группами низкомолекулярных фракций $\text{ГК}_{\text{мод}}$, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия макромолекул $\text{ГК}_{\text{мод}}$ и возвращению к исходной организации гуминовых кислот.

ИК-спектр $\text{ГК}_{\text{мод}}$ имеет известный набор характеристических частот валентных колебаний преобладающих групп атомов [22] (рис. 6). В отличие от ИК-спектра модифицированных гуминовых кислот

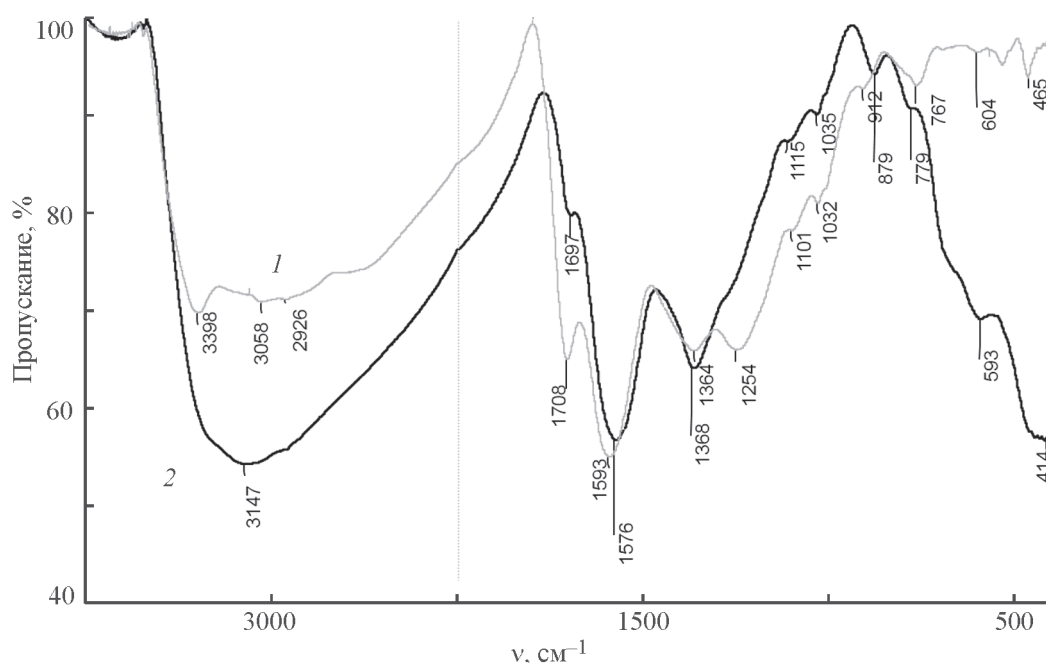


Рис. 6. ИК-спектры гуминовых образцов.

1 — механохимически модифицированные гуминовые кислоты, *2* — комплекс модифицированных гуминовых кислот в присутствии Fe(III).

интенсивность полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в комплексе $\text{ГК}_{\text{мод}}\text{Fe}$ снижается и смещается в низкочастотную область с 1708 до 1697 см^{-1} . Смещение обусловлено усилением сопряжения донорного заместителя ароматического кольца с карбонильной группой. Такое же сопряжение наблюдается в области валентных колебаний углерода ароматического кольца $\nu(\text{C}=\text{C})$, что отражается в смещении полосы с 1593 до 1576 см^{-1} .

Полоса поглощения при 1254 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы, практически полностью отсутствует в ИК-спектре образца $\text{ГК}_{\text{мод}}\text{Fe}$. Повышение интенсивности симметричных валентных колебаний карбоксилат-иона при 1368 см^{-1} указывает на взаимодействие $\text{ГК}_{\text{мод}}$ с ионной формой железа через карбоксильные группы. В спектре также наблюдается появление новых полос при 434–414, 593 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{Fe}-\text{O})$ [8, 13]. Так, обнаруженные изменения в ИК-спектре подтверждают формирование металлоорганического комплекса железа, в том числе образованного за счет участия карбоксильных и фенольных групп ГК с Fe(III).

Выводы

Механохимическая обработка бурого угля является эффективным способом изменения структуры и свойств выделяемых гуминовых кислот. Установлено, что модификация гуминовых кислот приводит к снижению средней молекулярной массы в 5 раз, увеличению сорбционной обменной емкости за счет повышения количества функциональных групп и оказывает воздействие на периферическую часть структуры, в результате которого увеличивается доля низкомолекулярных термически устойчивых фрагментов.

Образование комплекса модифицированных гуминовых кислот и Fe(III) является результатом взаимодействия Fe(III) с низкомолекулярными фрагментами гуминовых кислот, обогащенных кислородсодержащими функциональными группами. Взаимодействие компонентов происходит с помощью групп $-\text{Ar}-\text{OH}$ и $-\text{Ar}(\text{C}_n)-\text{COOH}$. Обнаружено, что органоминеральный комплекс имеет сорбционную обменную емкость, свойственную гуминовым кислотам, которая в 1.6–3 раза ниже по сравнению с модифицированными гуминовыми кислотами без добавления Fe(III).

Полученный органоминеральный комплекс может придавать амфифильные свойства геохимическому барьеру, основывающиеся на кислотно-основных свойствах гуминовых кислот и окислительно-восстановительных свойствах Fe(III). Наличие свободных функциональных групп модифицированных гумино-

вых кислот в комплексе с Fe(III) позволит сорбировать ионные формы тяжелых металлов и неполярные или слабополярные молекулы, препятствуя распространению техногенных элементов в окружающей среде.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (AAAA-A17-117030310198-4) и государственного задания КарНЦ РАН (FMEN-2022-0018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Линкевич Елизавета Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3855-5573>

Юдина Наталья Васильевна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Список литературы

- [1] Zayre I., Gonzalez A., Krachler M., Cheburkin A. K., Shotyck W. Spatial distribution of natural enrichments of arsenic, selenium, and uranium in a minerotrophic peatland, Gola di Lago, Canton Ticino, Switzerland // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. N 21. P. 6568–6574. <https://doi.org/10.1021/es061080v>
- [2] Von Wandruszka R. Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation // *Geochem. Trans.* 2000. V. 1. N 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-1-10>
- [3] Ma S., Gu H., Mei Z., Yang Y., Wang N. Conversion synthesis of manganese sulfate residue into iron hydroxide adsorbent for Cu (II) removal from aqueous solution // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. N 19. P. 23871–23879. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08819-9>
- [4] Кузнецов М. В., Линников О. Д., Родина И. В. РФЭС-спектры поверхности нанопорошков магнетита после сорбции хрома (VI) из водных растворов // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 2. С. 213–213 [Kuznetsov M. V., Linnikov O. D., Rodina I. V. X-ray photoelectron spectra of magnetite nanopowders after chromium (VI) sorption from aqueous solutions // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. N 2. V. 169–175. <https://doi.org/10.1134/S0020168512020148>].
- [5] Liu X., Millero F. J. The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. N 19–20. P. 3487–3497. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00270-7)

- [6] Qu C., Fein J. B., Chen W., Ma M., Cai P., Huang Q. Mechanistic investigation and modeling of Cd immobilization by iron (hydr) oxide-humic acid coprecipitates // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 420. 10 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126603>
- [7] Boguta P., D'Orazio V., Senesi N., Sokołowska Z., Szewczuk-Karpisz K. Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 245. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>
- [8] Линкевич Е. В., Юдина Н. В., Савельева А. В. Формирование гуминовых коллоидов в зависимости от pH среды водных растворов // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 4. С. 568–573. <https://doi.org/10.31857/S0044453720040093> [Linkevich E. V., Yudina N. V., Savel'eva A. V. Formation of humic colloids in aqueous solutions at different pH values // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 4. P. 742–747. <https://doi.org/10.1134/S0036024420040093>].
- [9] Мальцева Е. В., Филатов Д. А., Юдина Н. В., Чайковская О. Н. Роль модифицированных гуминовых кислот торфа в детоксикации тебуконазола // *ХТТ*. 2011. № 1. С. 65–70 [Mal'tseva E. V., Filatov D. A., Yudina N. V., Chaikovskaya O. N. Role of modified humic acids from peat in the detoxification of tebuconazole // *Sol. Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 1. P. 62–67. <https://doi.org/10.3103/S0361521911010071>].
- [10] Lomovskiy I., Bychkov A., Lomovsky O., Skripkina T. Mechanochemical and size reduction machines for biorefining // *Molecules*. 2020. N 25. 22 p. <https://doi.org/10.3390/molecules25225345>
- [11] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons, 2009. P. 235–306.
- [12] Campitelli P., Ceppi S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids // *Geoderma*. 2008. V. 144. N 1–2. P. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.12.003>
- [13] Гамаюнов Н. И., Масленников Б. И. Механизм воздействия катионов с поглощающим комплексом в торфяной почве // *Почвоведение*. 1992. № 3. С. 146–151 [Gamayunov N. I., Maslennikov B. I. Mechanism of the interaction of cations with the adsorptive complex of peat soil // *Eurasian Soil Sci.* 1992. V. 24. N 7. P. 32–37].
- [14] Дину М. И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот в водной среде с ионами железа и цинка // *Водные ресурсы*. 2010. Т. 37. № 1. С. 65–69 [Dinu M. I. Comparison of complexing ability of fulvic and humic acids in the aquatic environment with iron and zinc ions // *Water Resour.* 2010. V. 37. N 1. P. 65–69. <https://doi.org/10.1134/S0097807810010057>].
- [15] Лодыгин Е. Д. Сорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} гуминовыми кислотами тундровой торфяно-глеевой почвы // *Почвоведение*. 2019. № 7. С. 817–826. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19070098> [Lodygin E. D. Sorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by humic acids of tundra peat gley soils (histic reductaquic cryosols) // *Eurasian Soil Sci.* 2019. V. 52. N 7. P. 769–777. <https://doi.org/10.1134/S1064229319070093>].
- [16] Arslan G., Edebalı S., Pehlivan E. Physical and chemical factors affecting the adsorption of Cr (VI) via humic acids extracted from brown coals // *Desalination*. 2010. V. 255. N 1–3. P. 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.006>
- [17] Herzog S. D., Gentile L., Olsson U., Persson P., Kritzberg E. S. Characterization of iron and organic carbon colloids in boreal rivers and their fate at high salinity // *J. Geophys. Res.: Biogeosciences*. 2020. V. 125. N 4. <https://doi.org/10.1029/2019JG005517>
- [18] Hirst C., Anderson S., Shaw S., Burke I., Kutscher L., Murphy M. J., Maximov T., Pokrovsky O. S., Morth C.-M., Porcelli D. Characterisation of Fe-bearing particles and colloids in the Lena River basin, NE Russia // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 213. P. 553–573. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.012>
- [19] Duan J., Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 100. P. 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)
- [20] Мальцева Е. В., Шеховцова Н. С., Шилыева Л. П., Юдина Н. В. Влияние механохимического модифицирования на поверхностно-активные и структурные свойства гуминовых и гиматомелановых кислот // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1174–1179. <https://doi.org/10.3103/S0361521917010062> [Mal'tseva E. V., Shekhovtsova N. S., Shilyaeva L. P., Yudina N. V. Effect of mechanochemical modification on the surfactant and structural properties of humic and himatomelanic acids // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 7. P. 1273–1278. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070214>].
- [21] Lishtvan I. I., Yanuta Y. G., Abramets' A. M., Monich G. S., Glukhova N. S., Aleinikova V. N. Interaction of humic acids with metal ions in the water medium // *J. Water Chem. Technol.* 2012. V. 34. N 5. P. 211–217. <https://doi.org/10.3103/S1063455X12050013>
- [22] Gao J. F., Dou S., Wang Z. G. Structural analysis of humic acid in soil at different corn straw returning modes through fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy // *Int. J. Anal. Chem.* 2019. 9 p. <https://doi.org/10.1155/2019/1086324>