

Н. А. Лихачева (к.х.н., доц.), В. В. Митрофанова (магистрант)

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате
Институт нефтепереработки и нефтехимии, кафедра химико-технологических процессов
453250, г. Салават, ул. Губкина, д. 22Б; e-mail: likhacheva_n@mail.ru

N. A. Likhacheva, V. V. Mitrofanova

SORPTION OF HEAVY METAL IONS BY HUMIC SUBSTANCES

Ufa State Petroleum Technological University
22B, Gubkin St., Salavat, 453265, Russia; e-mail: likhacheva_n@mail.ru

В обзоре рассмотрены особенности сорбции ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами, полученными экстракционными методами из различных природных объектов. Описаны возможные механизмы процессов сорбции и комплексообразования гуминовых веществ. Приведена зависимость процесса сорбции и комплексообразования от различных факторов, таких как pH среды, природа иона металла, особенности функционального состава гуминовых веществ. Показаны возможности химической модификации нативных гуминовых веществ с целью увеличения их экопротекторной функции. Библиография обзора охватывает данные за последние 20 лет и содержит 43 ссылки.

Ключевые слова: гиматомелановые кислоты; гуминовые вещества; гуминовые кислоты; детоксицирующая способность; комплексообразующие свойства; связывающая способность; сорбционная активность; сорбция; тяжелые металлы; экопротекторная роль.

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой сложные гетерогенные смеси полидисперсных материалов, образующиеся в результате биохимических и химических реакций в процессе разложения и трансформации остатков растений и микроорганизмов¹. ГВ извлекают из различных природных образований, основными из которых являются морские, речные и болотные воды; почвы; торф и бурые угли. В качестве основного источника ГВ можно рассматривать бурые угли. В зависимости от месторождения содержание ГВ может составлять до 85%². В связи с тем, что структура углей представляет собой сложную совокупность различных по диаметру пор, образующихся в процессе углефикации, ископаемые

The review examines the features of sorption of heavy metal ions by humic substances obtained by extraction methods from various natural objects. Possible mechanisms of the processes of sorption and complexation of humic substances are described. The dependence of the sorption and complexation process on various factors, such as the pH of the medium, the nature of the metal ion, and the features of the functional composition of humic substances is given. The possibilities of chemical modification of native humic substances in order to increase their ecoprotective function are shown. The bibliography of the review covers data for the last 20 years and contains 43 references.

Key words: binding ability; complexing properties; detoxifying ability; ecoprotective role; heavy metals; humic acids; humic substances; hydatomelanic acids; sorption; sorption activity.

угли можно считать уникальным сырьем для получения адсорбентов³.

Большое количество разнообразных функциональных групп ГВ обуславливает их способность к связыванию ионов различных металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и др.)⁴⁻⁶. Наибольший интерес с точки зрения экологии вызывает взаимодействие ГВ с тяжелыми металлами (ТМ) – опаснейшим классом загрязняющих веществ. Уменьшение токсичности ТМ происходит в результате образования комплексов с макромолекулами ГВ. Заключение в такие комплексные соединения ТМ становятся низкотоксичными и малоподвижными.

Различают три основных типа взаимодействия ГВ с металлами в зависимости от характера образующейся связи:

Дата поступления 16.03.22

- соединения с ионной связью между анионом ГВ и катионом металла (гуматы и фульваты щелочных и щелочноземельных металлов);
- соединения с ковалентной связью (соединения ГВ с поливалентными катионами глинистых частиц (Al, Fe, Si));
- комплексные соединения с координационной связью (соединения ГВ с переходными металлами) ^{4, 7}.

Однако, установлено, что в большинстве соединений связь носит смешанный характер с преобладанием того или иного типа в зависимости от природы катиона ⁴.

В процессе комплексообразования ГВ с катионами ТМ выделяют три стадии:

- 1) образование растворимых гуматов металлов;
- 2) образование нерастворимых гуматов металлов;
- 3) вторичная сорбция ионов металлов на почвенных осадках.

Количество металлсвязывающих центров в ГВ различается в зависимости от сорбируемого иона: Pb^{2+} – 18–20 %, Zn^{2+} – 20–24 %, Mn^{2+} – 16–19 %. Вторичная сорбция протекает в равной степени вне зависимости от природы иона металла (60%) ⁸.

Установлено ^{9, 10}, что протекание реакций комплексообразования возможно благодаря наличию в структуре гуминовых кислот и гиматомелановых кислот (ГМК) функциональных групп кислотного характера (карбоксильные группы, фенольные гидроксилы). Большую сорбционную способность ГМК по сравнению с ГК объясняют повышенным содержанием кислородсодержащих функциональных групп в структуре ГМК. ГМК хорошо сорбируют катионы Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и слабо – катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , на поверхности ГК сорбция этих же металлов происходит в меньшей степени. Причем, насыщение кислот происходит уже в первые пятнадцать минут протекания реакции. Степень связи катионов металлов с ГМК соответствует ряду: $Pb^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

Анализ зависимости сорбционной способности ГК верхового торфа Архангельской области от функционального состава представлен в работе ¹¹. Рассчитана предельная сорбционная способность ГК по отношению к ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} с помощью уравнений изотерм Фрейндлиха ($G_{\infty}(Pb^{2+}) = 89.29$ г/г, $G_{\infty}(Cd^{2+}) = 20.58$ г/г), Ленгмюра ($\beta(Pb^{2+}) = 4.99$ мг/г, $\beta(Cd^{2+}) = 3.59$ мг/г) и теории БЭТ ($A_m(Pb^{2+}) = 54.35$ мг/г, $A_m(Cd^{2+}) = 23.36$ мг/г).

В связи со сложностью качественной и количественной интерпретации экспериментальных данных, полученных в результате исследования комплексов ГВ с ТМ, в настоящее время не существует единого мнения о природе комплексообразующих центров ГВ.

Наряду с комплексообразованием, детоксицирующее действие ГВ по отношению к ТМ обусловлено и сорбцией ионов металлов на твердых ГВ ¹². Исследования ¹³ показали, что при одинаковых прочих условиях растения поглощают больше ТМ из минеральных почв, чем из почв, богатых органическим веществом. ГВ оказывают влияние на токсичность ТМ в почвенном растворе, переводя их в низкотоксичную закомплексованную форму. Согласно данным ^{12, 14} около 90% меди и 70% кадмия дезактивируются в присутствии природных концентраций ГВ. При этом основной вклад в детоксицирующую способность ГВ вносят фульвокислоты (ФК), обладающие большим количеством функциональных групп.

В работе ¹⁵ отмечено, что сорбируемость катионов ТМ гуминовыми веществами находится в обратной зависимости от произведений растворимости соответствующих гидроксидов. На основании этого катионы металлов по их способности сорбироваться на ГВ можно расположить в ряд: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$.

Часто дезактивацию ТМ проводят, используя водорастворимые соли ГК. В работе ¹⁶ показано, что при взаимодействии Fe^{3+} с гуматами аммония достигается высокая (до 99%), степень очистки воды, тогда, как Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} связываются с гуматами слабее (до 80%).

Существенное влияние на способность ГВ связывать ТМ оказывает pH среды ^{17–19}. Изменение кислотности среды приводит к конформационным изменениям макромолекул ГВ, что влечет за собой, вследствие образования внутримолекулярных водородных связей, инактивацию функциональных групп, ответственных за образование связей с ионами ТМ ¹⁷. В работе ²⁰ показано, что максимальное связывание катионов металлов ГВ черноольхового низинного торфа наблюдается при pH 4–7, сфагнового переходного торфа – 3.5–4. Связывание ГВ с Pb^{2+} происходит в фазе осадка из-за выпадения в осадок нерастворимых гуматов свинца, а с ионами Zn^{2+} – преимущественно в фазе раствора с образованием растворимых гуматов. Дополнительное депротонирование фенольных групп, входящих в состав гиматомелановых кислот (ГМК), с ростом pH увеличивает их связывающую способность в фазе раствора по отношению к ионам Zn^{2+} .

Авторы ²¹ исследовали сорбционную способность гуматов, изготовленных ОАО «Аграрные Технологии», по отношению к ионам меди при различных внешних условиях. В результате были определены параметры, при которых достигается наибольшая степень извлечения ионов меди (время сорбции – 1 ч, концентрация гуматов натрия – 1.4 г/л, pH = 6, степень извлечения ионов меди –

64.5%). Также установлено, что температура и время сорбции при заданной температуре не влияют на степень извлечения Cu^{2+} .

ГВ, выделенные из черноольхового низинного торфа, на формах монтмориллонита увеличивают адсорбцию твердыми частицами катионов металлов. При этом поглощение катионов металлов (Pb^{2+} , Zn^{2+}) возрастает с ростом pH. В присутствии катионов металлов сорбция ГВ на форме монтмориллонита увеличивается на 6–9 % и на 27–33 % на Al-интеркалированной форме монтмориллонита. Сорбционная способность ГВ в системе, содержащей катионы Zn^{2+} , незначительно выше, чем в системе, содержащей катионы Pb^{2+} , предположительно, из-за образования хелатных комплексов гуминовых веществ с катионами Zn^{2+} ²².

Способность связывать ТМ определяется также источником получения ГВ. Препараты большинства ГК имеют равную степень сформированности ароматической и алифатической частей и высокую степень окисленности. Максимальные степени бензоидности характерны для ГК и ГМК лигнина и ФК естественной почвы. Городские почвы, имея достаточно низкую степень окисленности ГК и очень высокую – ФК, обладают низкой протекторной функцией по отношению к ТМ. Лигнин и торф, напротив, содержат в своем составе ГК с высоким показателем бензоидности, степенью окисленности и развитой периферической частью, что указывает на возможность выполнения данными соединениями барьерной функции в отношении ТМ ²³.

Авторы работы ²⁴ выделяли ГВ из бурых углей Бельковской, Львовской и Подмосковной шахт и изучали их сорбционную способность по отношению к Cu^{2+} . Эффективная константа скорости сорбции варьировала в пределах от $5.1 \cdot 10^{-3}$ до $8.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Максимальное значение характерно для ГВ, выделенных из бурых углей Подмосковной шахты, отличающихся большим содержанием карбоксильных, фенольных и хиноидных групп.

Ряд работ ^{25–27} посвящен изучению сорбции ионов тяжелых металлов на ГВ черноольховского низинного и сфагнового переходного торфа. Установлено, что низкомолекулярные фракции ГВ лучше сорбируют ионы Pb^{2+} , что может быть связано с большим числом доступных для связывания сорбционных центров ²⁵. Константы скорости сорбции Zn^{2+} имеют схожие значения, а предельная сорбция при концентрации 1.0 мг/л не наблюдается ²⁶. Также предложена математическая модель, описывающая процесс сорбции Pb^{2+} ²⁷. Использование предложенной модели позволит быстро рассчитать необходимое количество ГВ для сорбции Pb^{2+} в загрязненной среде.

Наряду с изучением сорбционной активности ГВ, внимание исследователей привлекает рассмотрение детоксицирующей способности гуминовых препаратов. Анализ влияния ГВ торфа на устойчивость растений пшеницы к высоким концентрациям Pb^{2+} и Cd^{2+} показал, что при внесении ГВ происходит снижение токсического воздействия ТМ на растения в 1.4–1.5 раза. Полученный эффект объясняют образованием нетоксичных комплексов и снижения доступности ионов ТМ для растений ²⁸. Аналогичные данные получены при изучении влияния гумата натрия бурого угля Карагандинского угольного бассейна, на урожайность и качество зерна риса ²⁹.

В работе ³⁰ исследовалось влияние гуматов, полученных из торфа, на устойчивость растений яровой пшеницы к высоким концентрациям ионов кадмия. В результате исследования установлено, что снижение накопления Cd^{2+} в растениях пшеницы ограничивается высокими концентрациями кадмия в среде. При концентрации CdSO_4 , равной 25 мкмоль/л, гумат снизил содержание Cd в побегах в 1.5 раза, в корнях – в 2 раза. При концентрации CdSO_4 , равной 50 мкмоль/л, гумат увеличил накопление пшеницей токсичного иона Cd, особенно в корнях, в 2.5 раза.

С целью усиления экопротекторных свойств ГВ подвергают химической модификации ^{31, 32}. Авторами ³³ представлены данные по получению и использованию модифицированных ГК – криоструктурированных, гиматомелановых, формилированных, оксигуминовых, азотпроизводных, фульвокислот в качестве детоксицирующих агентов по отношению к Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в вегетационных экспериментах с *Latuca sativa* L. Использование гуминовых препаратов в тестах с металлами показало достоверное снижение токсического воздействия ТМ, так, в присутствии отдельных образцов ГК в концентрации 50 мг/л выход сухой биомассы салата, который под воздействием Cd^{2+} снижался до 44.4% от контроля, повышается от 71 до 82 %. Смягчающий эффект ГК четко проявляется также в опытах с Pb^{2+} , Cu^{2+} . Однако полной детоксикации достичь не удастся, так как связывание ионов металлов с ГК является обратимым, и в системе всегда имеется токсикант в свободной форме, что предотвращает возможность полной детоксикации. Установлена степень десорбции ионов ТМ, связанных с ГВ ³⁴. Ступенчатая десорбция ионов металлов позволяет регенерировать ГВ на 33–80 %. На первом этапе десорбции ионы металлов экстрагировали раствором хлорида калия, при этом из ГВ десорбируются катионообменные формы ТМ (солевая вытяжка), содержание которых составило 4–12 %. Доля подвижных форм

ионов металлов в составе ГВ составила 2–7 %. Наиболее высокий процент (22–44 %) десорбции ионов металлов наблюдалась на 4 этапе (окислительный этап), при котором происходит деструкция фрагментов ГВ и разрушение их комплексов с ионами металлов. Наиболее устойчивы комплексы ГВ с ионами свинца, что, возможно, связано с механизмом связывания ионов свинца с металлсвязывающими центрами гуминовых веществ

Для повышения механической прочности, кислото-, водостойкости и сорбционной емкости гуматсодержащие материалы подвергают обработке различными реагентами; силикатом натрия, желирующими полимерами (желатином, поливиниловым спиртом и др.)³⁵. Исследованы кислотные и сорбционные свойства полимерных комплексов гумата натрия и его амино- и нитропроизводных с казеинатом натрия, полиакриламидом, мочевино- и триазиноформальдегидными смолами по отношению к ионам меди, никеля и свинца³⁶. Полимерные комплексы экстракционных гуминовых соединений приобретают в сравнении с исходными компонентами нерастворимость в воде, стойкость к щелочным и кислотным растворам, способность к водопоглощению и удерживанию воды в массе, огнестойкость, более высокие сорбционные свойства по отношению к ионам переходных металлов (от 70 до 95 %)^{37, 38}.

В работе³⁹ ГК, полученные экстракцией из бурого угля Шубаркульского месторождения, были модифицированы этилендиамином. Экспериментально доказано, что данное химическое воздействие позволяет увеличить степень сорбции катионов кобальта (II) и никеля (II). Полученные результаты авторы исследования объясняют комплексообразованием за счет донорно-акцепторного взаимодействия атома кислорода гидроксильной и атома азота аминной групп.

Модификация ГК верхового торфа Архангельской области природным полимером хитозана увеличивает устойчивость комплекса ГК с ионами ТМ, а также повышает сорбционную способность (степень извлечения ионов Cd^{2+} ГК – 81.8%, модифицированными хитозаном ГК – 93.3%)⁴⁰.

С целью создания высокоэффективных сорбентов на основе ГК, полученных из углей Шубаркульского месторождения, в работе⁴¹ была прове-

дена окислительная модификация (пероксид водорода, азотная кислота, серная кислота), а также воздействие на ГК ультразвуковым и микроволновым излучениями. Показано, что сорбция ионов железа на всех изучаемых препаратах выше, чем ионов кобальта, никеля, меди и цинка, что может быть связано с насыщением сорбента и с меньшей устойчивостью комплексов этих металлов с ГК.

Данные по синтезу модифицированных ГВ, способных к сорбции плутония и нептуния, приведены в работе⁴². Авторы применяли 3-аминопропилтриметоксисилан для введения в структуру ГВ алкоксисильных групп, которые образуют на поверхности кремнийсодержащих соединений силоксановую связь Si–O–Si. На примере плутония установлено, что ГВ способны связывать актиниды.

Изучено поглощение Pb, Zn, Cu и Ni природными и окисленными персульфатом калия ГК, выделенными из низинного торфа. Адсорбция изученных ТМ удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра с величинами предельной адсорбции 318, 287, 225 и 137 ммоль/кг для свинца, меди, цинка и никеля соответственно. Окисление природных ГК персульфатом калия приводило к возрастанию количества карбоксильных групп, а также увеличению содержания кетонных и хиноидных фрагментов в их составе. Окисленные ГК поглощали большее количество ТМ по сравнению с исходными природными веществами⁴³.

Таким образом, ГВ представляют собой обширный и реакционноспособный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. Наличие в молекулах ГВ широкого спектра функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и др. в сочетании с присутствием ароматических фрагментов обуславливает их способность вступать во взаимодействия с различными типами экотоксикантов, такими как металлы, радионуклиды и органические соединения, тем самым снижая их токсическое воздействие на живые организмы и экосистемы. В силу данных свойств ГВ играют важную роль в процессах миграции тяжелых металлов, радионуклидов и органических экотоксикантов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде.

Литература

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. – 248 с.
3. Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А., Карипова Г.Ж., Мулдахметов М.З., Животова Т.С.,

References

1. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii* [Humic acids of soils and the general theory of humification]. Moscow, MGU Publ., 1990, 325 p.
2. Popov A.I. *Guminovye veshchestva: svoystva, stroenie, obrazovanie* [Humic substances: properties, structure, formation]. Saint-Petersburg, St.Petersburg university Publ., 2004. 248 p.

- Мукашев А.Б. Новые перспективы нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей // Научное обозрение. Технические науки. – 2016. – №4. – С.101-106.
4. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 259 с.
5. Варшал Г.М., Кошечева И.Я. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами // Почвоведение. – 1998. – №9. – С.1071-1078.
6. Варшал Г.М., Велюханова Т.К. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993. – 234 с.
7. Kinniburgh D.G., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V.151. – Pp.147-166.
8. Леонтьева М.М., Богатырев Ю.В., Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов Тульской области по отношению к ионам цинка // Известия ТулГУ. естественные науки. – 2017. – №1. – С.49-57.
9. Грачева Ю.Ю., Лебедев К.С., Платонов В.В. Сорбционная способность гуминовых веществ, выделенных из бурого угля разреза «Львовский» Подмосковского бассейна // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2014. – №1. – С.229-235.
10. Лиштван И.И., Капущий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Монич Г.С., Стригуцкий В.П., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и структура металлгуминовых комплексов // Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География. – 2012. – №2. – С.12-16.
11. Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Ларионов Н.С., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Аксенов А.С. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот по отношению к Cd(II) и Pb(II) // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – №1. – С.146-150.
12. Tonelli D., Ciavatta C. Extraction of humic acids from a natural matrix by alkalinepyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration // Fresenius J. Anal. Chem. – 1997. – V.359. – Pp.555-561.
13. Cheng-Fang Lin, Tze-Yao Lin. Effects of humic substance characteristics on UF performance // Wat. Res. – 2000. – V.34. – Pp.1097-1102.
14. Benedetti M.F., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1996. – V.60, №14. – Pp.2503-2513.
15. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 287с.
16. Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Бодоев Н.В., Бальбурова Т.А. Сорбция ионов тяжелых металлов гуматами аммония, натрия и калия // Фундаментальные исследования. – 2005. – №9. – С.112-113.
17. Орлов Д.С., Демин В.В., Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Доклады Академии наук. – 1998. – Т.362, №3. – С.402-403.
18. Ященко Н.Ю., Перминова И.В., Петросян В.С., Филиппова Е.М., Фадеев В.В. Взаимодействие гумусовых кислот с полиядерными ароматическими углеводородами: влияние pH и ионной силы // Вестник
3. Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Nurkenov O.A., Karipova G.Zh., Muldahmetov M.Z., Zhivotova T.S., Mukashev A.B. *Novye perspektivy netoplnogo ispol'zovaniya khimicheskogo potentsiala burykh i nekonditsionnykh ugley* [New prospects for the non-fuel use of the chemical potential of brown and substandard coals]. *Nauchnoye obozreniye. Tekhnicheskiye nauki* [Scientific review. Technical science], 2016, no.4, pp.101-106.
4. Orlov D.S. *Khimiya pochv* [Soil chemistry]. Moscow, MSU Publ., 1992, 259p.
5. Varshal G.M., Koshcheva I.Ya. *O mekhanizme sorbtitsii rtuti (II) guminovymi kislotami* [About the mechanism of mercury (II) sorption by humic acid]. *Pochvovedenie* [soil science], 1998, no.9, pp.1071-1078.
6. Varshal G.M., Velyukhanova T.K. *Geokhimicheskaya rol' gumusovykh kislot v migratsii elementov. Guminovye veshchestva v biosfere* [Geochemical role of humic acids in the migration of elements. Humic substances in the biosphere]. Moscow, Nauka Publ., 1993, 234p.
7. Kinniburgh D.G., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. [Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, vol.151, pp.147-166.
8. Leont'eva M.M., Bogatyrev Yu.V., Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V. *Sorbtionnaya sposobnost' guminovykh veshchestv torfov Tul'skoy oblasti po otnosheniyu k ionam tsinka* [Sorpton capacity of humic substances of peat of the Tula region in relation to zinc ions]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2017, no.1, pp.49-57.
9. Gracheva Yu.Yu., Lebedev K.S., Platonov V.V. *Sorbtionnaya sposobnost' guminovykh veshchestv, vydelennykh iz burogo uglya razreza «L'vovskiy» Podmoskovnogo basseyna* [Sorpton capacity of humic substances isolated from brown coal of the Lviv section of the Moscow basin]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2014, no.1, pp.229-235.
10. Lishtvan I.I., Kaputskiy F.N., Yanuta Yu.G., Abramets A.M., Monich G.S., Strigutskiy V.P., Gluhova N.S., Aleynikova V.N. *Vzaimodeystvie guminovykh kislot s ionami metallov i struktura metallguminovykh kompleksov* [Interaction of humic acids with metal ions and structure of metal-humic complexes]. *Vestnik BGU. Seriya 2: Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography], 2012, no. 2, pp. 12-16.
11. Kuznetsova I.A., Bogolitsyn K.G., Larionov N.S., Boytsova T.A., Palamarчук I.A., Aksenov A.S. *Issledovanie sorbcionnykh svoystv guminovykh kislot po otnosheniyu k Cd(II) i Pb(II)* [Investigation of the sorption properties of humic acids with respect to Cd(II) and Pb(II)]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Forest journal], 2012, no.1, pp.146-150.
12. Tonelli D., Ciavatta C. [Extraction of humic acids from a natural matrix by alkalinepyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, vol.359, pp.555-561.
13. Cheng-Fang Lin, Tze-Yao Lin. [Effects of humic substance characteristics on UF performance]. *Wat. Res.*, 2000, vol.34, pp.1097-1102.
14. Benedetti M.F., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. [Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1996, vol.60, no.14, pp.2503-2513.

- Московского университета. Серия 2: Химия. – 1999. – Т.40, №3. – С.188-193.
19. De Paolis F., Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material // *Chemosphere*. – 1997. – V.34, №8. – Pp.1693-1704.
 20. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Влияние pH среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов // Ученые записки Казанского университета. Серия естественные науки. – 2017. – Т.159, №4. – С.575-588.
 21. Мясоедова Т.Н., Мирошниченко Ю.С., Копылова Н.Ф. О сорбционной способности гуматов по отношению к ионам меди // Технологии техносферной безопасности. – 2015. – №1. – С.1-7.
 22. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М. Сорбция гуминовых веществ черноольхового низинного торфа на монтмориллонит содержащих глины в присутствии ионов тяжелых металлов // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2018. – №3. – С.51-62.
 23. Корельская Т.А., Румянцева Т.И. Строение гумусовых кислот как функция выполнения ими экопротекторной роли в отношении тяжелых металлов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2014. – №7. – С.139-150.
 24. Рогова Т.В., Сюндюкова К.В., Переломов Л.В., Камаева О.А., Шишкова А.Ю., Блохин И.В. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2013. – №2-1. – С.273-280.
 25. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Переломов Л.В., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Pb(II) // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2015. – №4. – С.205-219.
 26. Богатырев Ю.В., Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов Тульской области по отношению к ионам цинка // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2017. – №1. – С.49-57.
 27. Леонтьева М.М., Дмитриева Е.Д., Каримова В.Т., Осина К.В. Оптимизация расчетов процесса сорбции ионов Pb²⁺ гуминовыми веществами торфов Тульской области // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2018. – №1. – С.3-9.
 28. Кирдей Т.А. Фитопротекторная роль гумата при комплексном действии свинца и кадмия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – №3. – С.135-139.
 29. Джамантиков Х., елешев Р.Е., Умирзаков С.И. Органическое земледелие - основа устойчивой продуктивности орошаемых земель Казахстанского Приаралья // Почвоведение и агрохимия. – 2018. – №3. – С.20-30.
 30. Кирдей Т.А. Роль гумата в снижении фитотоксичности кадмия // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №12-9. – С.1921-1925.
 31. Лихачева Н.А., Митрофанова В.В., Шарипова Г.В. Окисление бороугольных гуминовых веществ // Баш. хим. ж. – 2021. – Т.28, №1. – С.12-15.
 32. Likhacheva N.A., Zakharova E.A. Detoxifying
 15. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv* [Humic acids of soils]. Moscow, MSU Publ., 1974, 287p.
 16. Budaeva A.D., Zoltoev E.V., Bodoev N.V., Bal'burova T.A. *Sorbtsiya ionov tyazhelykh metallov gumatami ammoniya, natriya i kaliya* [Sorption of heavy metal ions with ammonium, sodium and potassium humates]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic Research], 2005, no.9, pp.112-113.
 17. Orlov D.S., Demin V.V., Zavarzina A.G. *Vzaimodeystvie guminovykh kislot s tyazhelymi metallami* [Interaction of humic acids with heavy metals]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 1998, no.3, pp.402-403.
 18. Yashhenko N.Yu., Perminova I.V., Petrosyan V.S., Filippova E.M., Fadeev V.V. *Vzaimodeystvie gumusovykh kislot s poliyadernymi aromaticeskimi uglevodородami: vliyanie pH i ionnoy sily* [Interaction of humic acids with polynuclear aromatic hydrocarbons: influence of pH and ionic strength]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Moscow University Chemistry Bulletin], 1999, vol.40, no.3, pp.188-193.
 19. De Paolis F., Kukkonen J. [Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material]. *Chemosphere*, 1997, vol.34, no.8, pp.1693-1704.
 20. Dmitrieva E.D., Sjundjukova K.V., Leont'eva M.M., Glebov N.N. *Vliyanie pH sredy na svyazyvanie ionov tyazhelykh metallov guminovymi veshchestvami i gimatomelanovymi kislotami torfov* [The effect of the pH of the medium on the binding of heavy metal ions by humic substances and himatomelanic acids of peat]. *Uchenye zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya estestvennye nauki* [Scientific notes of Kazan University. Natural Science Series], 2017, vol.159, no.4, pp.575-588.
 21. Myasoedova T.N., Miroshnichenko Yu.S., Kopylova N.F. *O sorbtsionnoy sposobnosti gumatov po otnosheniyu k ionam medi* [On the sorption capacity of humates in relation to copper ions]. *Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti* [Technologies of technosphere safety], 2015, no.1, pp.1-7.
 22. Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M. *Sorbtsiya guminovykh veshhestv chernool'hovogo nizinnogo torfa na montmorillonit soderzhashhikh glinakh v prisutstviy ionov tyazhelykh metallov* [Sorption of humic substances of black alder lowland peat on montmorillonite-containing clays in the presence of heavy metal ions]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2018, no.3, pp.51-62.
 23. Korel'skaya T.A., Rumyantseva T.I. *Stroenie gumusovykh kislot kak funktsiya vypolneniya imi ekoprotekturnoy roli v otnoshenii tyazhelykh metallov* [The structure of humic acids as a function of their ecoprotective role in relation to heavy metals]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, no.7, pp.139-150.
 24. Rogova T.V., Syundyukova K.V., Perelomov L.V., Kamaeva O.A., Shishkova A.Yu., Blohin I.V. *Fiziko-khimicheskie kharakteristiki i sorbtsionnye svoystva guminovykh veshhestv burykh ugley* [Physico-chemical characteristics and sorption properties of humic substances of brown coals]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2013, no.2-1, pp.273-280.
 25. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Perelomov L.V., Syundyukova K.V., Leont'eva M.M. *Sorbtsionnaya*

capacity of oxidized humic substances in oil-contaminated soils // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2021. – Т.57, №3. – С.487-491.

33. Ли С.П., Худайбергенова Б.М., Пулатова З.М., Прохоренко В.А. Детоксирующие свойства гуминовых препаратов по отношению к Cd (II), Pb (II), Cu (II) // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – №1. – С.82-87.
34. Осина К.В., Дмитриева Е.Д., Жулев А.В. Ступенчатая десорбция ионов тяжелых металлов, сорбированных на гуминовых веществах торфов // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2018. – №4. – С.62-67.
35. Патент №2455062 РФ. Способ получения сорбента для сорбции тяжелых металлов / Дунин-Барковский Р.Л. // Б.И. – 2012. – №12.
36. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт // Химический журнал Казахстана. – 2010. – №3. – С.254-258.
37. Амирханова А.К., Аккулова З.Г., Валитов Д.А. Крахмал-гуматные полимерные комплексы // Известия НТО «Кахак». – 2010. – №3(28). – С.15-19.
38. Валитов Д.А., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г., Амирханова А.К. Структурирование и реологические свойства водных растворов казеината натрия, модифицированного гуматом натрия // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2010. – №4. – С.6-9.
39. Dzhusipbekov U.Z., Nurgalieva G.O., Shakirova A.K., Bayakhmetova Z.K., Taubaeva A.S. Influence of different factors on the sorption of metals (Co²⁺ and Ni²⁺) by modified sodium humate // *Solid Fuel Chemistry*. – 2020. – V.54, №4. – Pp.232-238.
40. Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Ларионов Н.С., Бровко О.С. Сорбционные свойства и модификация торфяных гуминовых кислот // *Arctic Environmental Research*. – 2013. – №1. – С.37-41.
41. Жакина А.Х., Амирханова А.К., Василец Е.П., Рапиков А.Р. Изучение возможности применения ультразвукового и микроволнового облучения для получения сорбентов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – №1(170). – С.25-27.
42. Перминова И.В., Калмыков С.Н., Карпук Е.А. Получение алкоксисилильного производного гуминовых веществ для сорбции Np(V) и Pu (V) // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2013. – №1(74). – С.148-158.
43. Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Переломова И.В., Атрощенко Ю.М. Адсорбционная способность природного и окисленных гуминовых кислот низинного торфа по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. – 2019. – №12. – С.66-74.
26. Bogatyrev Yu.V., Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M., Syundyukova K.V. *Sorbtsionnaya sposobnost' guminovykh veshchestv torfov Tul'skoy oblasti po otnosheniyu k ionam Pb(II)* [Sorption capacity of humic substances of peat of various origin of the Tula region in relation to Pb(II) ions]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2015, no.4, pp.205-219.
27. Leont'eva M.M., Dmitrieva E.D., Karimova V.T., Osina K.V. *Optimizatsiya raschetov protsessa sorbtsii ionov Pb²⁺ guminovymi veshchestvami torfov Tul'skoy oblasti* [Optimization of calculations of the process of sorption of Pb²⁺ ions by humic substances of peat of the Tula region]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2018, no.1, pp.3-9.
28. Kirdey T.A. *Fitoprotekornaya rol' gumata pri kompleksnom deystvii svintsa i kadmiya* [Phytoprotective role of humate in the complex action of lead and cadmium]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News of higher educational institutions. Applied Chemistry and Biotechnology], 2016, no.3, pp.135-139.
29. Dzhamentikov H., Eleshev R.E., Umirzakov S.I. *Organicheskoe zemledelie – osnova ustoychivoy produktivnosti oroshaemykh zemel' Kazhastanskogo Priaral'ya* [Organic farming is the basis of sustainable productivity of irrigated lands of the Kazakhstan Aral Sea region]. *Pochvovedenie i agrokhimiya* [Soil science and agrochemistry], 2018, no.3, pp.20-30.
30. Kirdey T.A. *Rol' gumata v snizhenii fitotoksichnosti kadmiya* [The role of humate in reducing the phytotoxicity of cadmium]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic research], 2014, no.12-9, pp.1921-1925.
31. Lihacheva N.A., Mitrofanova V.V., Sharipova G.V. *Oksilenie burougol'nykh guminovykh veshchestv* [Oxidation of brown-coal humic substances]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.1, pp.12-15.
32. Likhacheva N.A., Zakharova E.A. [Detoxifying capacity of oxidized humic substances in oil-contaminated soils]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2021, vol.57, no.3, pp.487-491.
33. Li S.P., Khudaybergenova B.M., Pulatova Z.M., Prohorenko V.A. *Detoksitsiruyushhie svoystva guminovykh preparatov po otnosheniyu k Sd (II), Pb (II), Cu (II)* [Detoxifying properties of humic preparations in relation to Cd (II), Pb (II), Cu (II)]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and applied ecology], 2016, no.1, pp.82-87.
34. Osina K.V., Dmitrieva E.D., Zhulyov A.V. *Stupenchataya desorbtsiya ionov tyazhelykh metallov, sorbirovannykh na guminovykh veshchestvakh torfov* [Stepwise desorption of heavy metal ions sorbed on humic substances of peat]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [News of TulGU. Natural Sciences], 2018, no.4, pp.62-67.
35. Dunin-Barkovskiy R.L. *Sposob polucheniya sorbenta dlya sorbtsii tyazhelykh metallov* [Method of obtaining a sorbent for sorption of heavy metals]. Patent RF, no.2455062, 2012.
36. Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K., Zhakina A.H., Utegenova A.S. *Novye guminovye sorbenty dlya*

- ochistki mineralizovannykh vod ugol'nykh shakht* [New humic sorbents for the treatment of mineralized waters of coal mines]. *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana* [Chemical Journal of Kazakhstan], 2010, no.3, pp.254-258.
37. Amirkhanova A.K., Akulova Z.G., Valitov D.A. *Krakhmal-gumatnye polimernye komplekсы* [Starch-humate polymer complexes]. *Izvestiya NTO «Kakhak»*, 2010, no.3(28), pp.15-19.
 38. Valitov D.A., Salikova N.S., Zholbolsynova A.S., Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K. *Strukturirovanie i reologicheskie svoystva vodnykh rastvorov kazeinata natriya, modifitsirovannogo gumatom natriya* [Structuring and rheological properties of aqueous solutions of sodium caseinate modified with Sodium humate]. *Izvestiya NAN RK. Ser. khim.* [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry series], 2010, no.4, pp.6-9.
 39. Dzhusipbekov U.Z., Nurgalieva G.O., Shakirova A.K., Bayakhmetova Z.K., Taubaeva A.S. [Influence of different factors on the sorption of metals (Co^{2+} and Ni^{2+}) by modified sodium humate]. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, vol.54, no.4, pp.232-238.
 40. Kuznetsova I.A., Bogolitsyn K.G., Boytsova T.A., Palamarchuk I.A., Larionov N.S., Brovko O.S. *Sorbtsionnye svoystva i modifikatsiya torfyanykh guminovykh kislot* [Sorption properties and modification of peat humic acids]. *Arctic Environmental Research*, 2013, no.1, pp.37-41.
 41. Zhakina A.H., Amirkhanova A.K., Vasilets E.P., Rapikov A.R. *Izuchenie vozmozhnosti primeneniya ul'trazvukovogo i mikrovolnovogo oblucheniya dlya polucheniya sorbentov* [Study of the possibility of using ultrasonic and microwave irradiation to obtain sorbents]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2016, no.1(170), pp.25-27.
 42. Perminova I.V., Kalmykov S.N., Karpyuk E.A. *Poluchenie alkoksisilil'nogo proizvodnogo guminovykh veshhestv dlya sorbtsii Np(V) i Pu (V)* [Preparation of an alkoxysilyl derivative of humic substances for the sorption of Np(V) and Pu(V)]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Questions of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials], 2013, no.1(74), pp.148-158.
 43. Perelomov L.V., Pinskiy D.L., Perelomova I.V., Atroshhenko Yu.M. *Adsorbtsionnaya sposobnost' prirodnykh i okislennykh guminovykh kislot nizinnogo torfa po otnosheniyu k tyazhelym metallam* [Adsorption capacity of natural and oxidized humic acids of lowland peat in relation to heavy metals]. *Agrokhiimiya* [Agrochemistry], 2019, no.12, pp.66-74.