

УДК 662.73

DOI: 10.15372/ChUR2022410

EDN: UCYWO0

Спектральные исследования гуминовых и фульвокислот бурых углей

Н. В. МАЛЫШЕНКО, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, К. С. ВОТОЛИН, Н. С. ЗАХАРОВ, К. М. ШПАКОДРАЕВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: profkemsc@yandex.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований состава гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), выделенных из бурых углей, методами технического и элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Показано, что выход ГК превышает выход ФК. Максимальный выход (60–68 %) обнаружен для ГК из естественно-окисленного бурого угля. Установлено, что буроугольные ФК и ГК имеют значимые различия в структурно-групповом составе: ФК отличаются более высоким содержанием фрагментов алифатических структур, спиртов, карбоновых кислот и сложных эфиров. Гуминовые кислоты характеризуются более высоким содержанием ароматических фрагментов.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, фульвокислоты, ИК-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Бурые угли (БУ) – перспективное сырье для получения гуминовых веществ (ГВ), представляющих сложную смесь природных высокомолекулярных органических соединений. Благодаря специфическим свойствам ГВ могут эффективно применяться в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Особенно ценное свойство ГВ заключается в биологической активности по отношению к растениям [1–3]. Гуминовые вещества представляют собой несколько фракций. В соответствии с классификацией, основанной на растворимости компонентов ГВ в щелочах, кислотах и спиртах, гуминовые кислоты (ГК) – фракция, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (рН < 2); фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, которая растворяется в щелочах и в кислотах и остается в растворе фильтрата после осаждения и отделения осадка ГК; гиматомелановые кислоты – растворимая в этаноле часть ГК [4, 5]. Высокая растворимость ФК обуслов-

лена более низкой по сравнению с ГК молекулярной массой и большей степенью окисленности [6]. Существует несколько точек зрения на природу образования ФК. Одна из них основана на том, что ФК являются самостоятельными химическими соединениями [7, 8]. Согласно другой гипотезе, ФК являются начальными формами или продуктами деструкции ГК [9, 10]. Также высказано предположение о связи между группами ФК и ГК в гумусе почв и торфов в форме сложных эфирных комплексов, устойчивых к действию кислот, омыляющихся при действии щелочей.

В настоящее время достаточно широко описаны ФК для почв различного генезиса, торфов, отложений и природных вод. Среднестатистический элементный состав ФК, %: С 40–50, О 44–52, Н 4–7, N 0.5–4, S 0–2. Количество функциональных групп: карбоксилов – 500–1200 мг-экв/100 г, фенольных гидроксильных – 30–600 мг-экв/100 г. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают наличие в ФК алифатических, ароматических и углеводных

фрагментов [11]. Причем ароматические фрагменты составляют меньшую долю химического состава ФК по сравнению с ГК [12].

Функционально-групповой состав ФК колеблется в довольно широких пределах и зависит от методики их выделения. Установлено, что ФК гумуса, полученные по методу Форсита, отличаются от кислот по Тюрину пониженным содержанием углерода, повышенным содержанием кислорода и характеризуются большей молекулярной однородностью при меньших молекулярных массах [13].

Самой представительной фракцией ГВ, выделенной из бурого угля, является фракция ГК, состав и свойства которых достаточно изучены. Чаще всего источниками ФК, как объектов исследования, служат почвы и торф. Исследования по изучению состава и свойств ФК из бурого угля значительно меньше. Существующие в настоящее время методики выделения, состав и свойства ФК, выделенных из почв и торфа, вероятно, в полной мере нельзя проецировать на бурогольные ФК. В то же время развитие комплексной переработки бурого угля с целью получения ценных продуктов углекислоты (битумов, ГК) актуализирует разработку промышленно применимых методик выделения ФК из отхода – кислого фильтрата после получения порошковых ГК. Наряду с этим изучение функционально-группового состава и свойств бурогольных ФК ускорит их внедрение в качестве эффективных биологически активных добавок в животноводстве [14, 15], стимуляторов роста растений [16], препаратов для очистки сточных вод и почвы от тяжелых металлов [17]. Данные исследования будут способствовать поиску новых перспективных направлений использования ФК в различных отраслях промышленности с учетом особенностей химического и структурно-группового состава.

Цель данной работы – сравнительное исследование элементного и структурно-группового состава ГК и ФК, выделенных из БУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для исследования выбраны гуминовые и фульвокислоты, выделенные из бурых углей Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТС), его естественно-окисленной формы (БУТСО) и бурых углей с различных

участков Тюльганского месторождения Южного-Уральского бассейна (БУТ 30 и БУТ 31).

Методики

Гуминовые кислоты выделяли из 1 г навески угля 1 % водным раствором NaOH или KOH (100 мл) при нагревании до 98 °С в течение 2 ч. Полученные растворы гуматов натрия (ГумNa) или гуматов калия (ГумК) подкисляли HCl до pH 1–2, выпавший осадок ГК отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали. Фульвокислоты получали по схеме, приведенной на рис. 1 [18]. Полученный после осаждения ГК фильтрат, содержащий ФК, переливали в стеклянную колбу объемом 1000 мл и приливали 100 мл *n*-бутанола. Полученный раствор при постоянном перемешивании подогревали на водяной бане до 70 °С в течение 30 мин. Далее раствор переливали в делительную воронку, которую встряхивали в течение 15 мин для расслоения на водную и органическую (*n*-бутанольную) фракции. При этом основная часть ФК из водной кислой фракции экстрагировалась в бутанольную фракцию. Для более полного извлечения водную фракцию сливали в отдельную колбу, в которую доливали 100 мл *n*-бутанола и далее проводили повторную экстракцию ФК. О завершении процесса экстракции судили по достижению постоянства показателя преломления (п.п.) водной фракции на значении $n = 1.343$ при 20 °С (для *n*-бутанола $n = 1.399$). Показатель преломления контролировался на рефрактометре ИРФ-454 (Россия). Органическую фракцию, содержащую ФК, отмывали в делительной воронке дистиллированной водой от избытка HCl до нейтрального pH смыва и затем переносили на роторно-пленочный испаритель для отгонки *n*-бутанола. Сконцентрированные таким образом ФК затем сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу в течение 12 ч при температуре 85–87 °С (средний вакуум – 3.0 Па).

Методы исследования

Запись ИК-спектров проводилась в сухом KBr на ИК-Фурье спектрофотометрах “ИНФРАЛИУМ ФТ-801” (Россия) при разрешении 4 см⁻¹ с накоплением 64 сканов в диапазоне 4000–500 см⁻¹. Соотношение KBr/образец = 200 : 1. Интерпретация спектров проводилась согласно работам [19, 20].

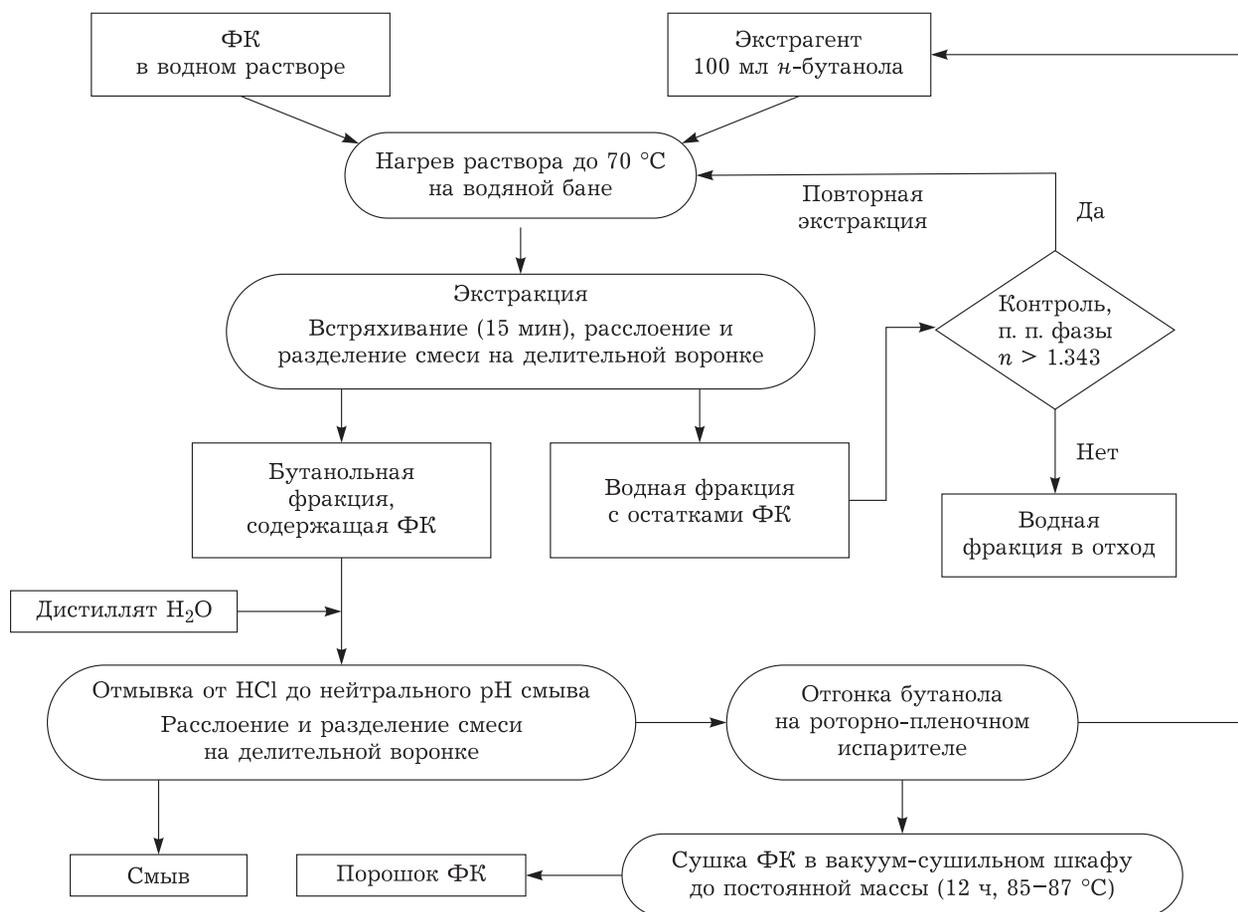


Рис. 1. Схема выделения фульвокислот (ФК) из водного раствора, где п. п. – показатель преломления.

Регистрацию спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли на ЭПР-спектрометре Bruker EMX Micro 6/1 (Германия). Расчет числа парамагнитных центров (ПМЦ) проводили методом сравнения со стандартным образцом (ионы Mn^{2+} в MgO). При регистрации применяли частоту микроволнового излучения порядка 9.8 ГГц с мощностью СВЧ-генератора 1.8 мВт; частота модуляции 100 кГц с амплитудой 1 Гс. Регистрацию спектров проводили при накоплении сигнала с 5-кратным сканированием для увеличения отношения сигнал/шум. Полученные спектры обрабатывали в программном пакете WinEPR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные технического и элементного анализа образцов исходных углей, гуминовых и фульвокислот. Фульвокислоты, выделенные из всех образцов углей, отличаются от ГК более низким содержанием углерода и более высоким содержанием кисло-

рода, азота и серы. Наименьший выход ГВ характерен для бурого угля Тисульского месторождения (БУТС): ГК – 22–25 %, ФК – ~0.1 %. Наибольший выход ГВ характерен для этого же угля в окисленной форме (БУТСО): ГК – 60–68 %, ФК – 7–9 % на даф угля.

Отличительные особенности ФК и ГК бурых углей по данным технического и элементного анализа согласуются с результатами исследования стандартных образцов ФК и ГК торфа (Pahokee Peat) и почвы (Elliott Soil) международного гуминового общества IHSS. По результатам IHSS увеличение суммарного содержания гетероатомов (O, N и S) в ФК обеспечивается преимущественно за счет высокого содержания кислорода [21].

Для ИК-спектров поглощения исходных углей (рис. 2–4), выделенных из гумата натрия ГК и ФК, характерно наличие интенсивной полосы поглощения в интервале частот 3500–3400 cm^{-1} – валентные колебания водородосвязанных O–H групп; 2920–2960 и 2870 cm^{-1} – валентные колебания групп CH_3 и CH_2 ; 1700–1740 cm^{-1} – валентные колебания C=O групп кислот; 1100–

ТАБЛИЦА 1

Технический и элементный анализ исходного угля, гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), %

Образец	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O + N + S) ^{daf}	Выход, %
БУТС							
Уголь	8.3	10.3	48.3	61.4	5.1	33.5	–
ГК ГумNa	6.1	1.1	–	56.3	5.1	38.6	22.1
ГК ГумК	6.4	2.8	–	66.5	4.3	29.2	25.1
ФК ГумNa	1.48	12.35	–	43.2	6.03	50.82	~0.1
ФК ГумК	0.62	4.78	–	45.0	5.64	49.33	~0.1
БУТСО							
Уголь	10.0	43.5	–	69.3	6.0	24.7	–
ГК ГумNa	10.6	10.9	–	59.7	6.2	34.1	60.9
ГК ГумК	4.6	17.0	–	46.2	3.2	50.6	68.0
ФК ГумNa	1.85	6.56	–	40.6	5.22	54.1	9.6
ФК ГумК	1.12	13.12	–	41.1	6.95	52.0	7.4
БУТ 30							
Уголь	21.5	26.7	71.5	66.7	8.5	24.8	–
ГК ГумNa	0.6	20.5	–	61.6	8.6	29.8	38.0
ГК ГумК	5.6	17.5	–	63.7	8.1	28.2	41.3
ФК ГумNa	1.4	3.4	–	48.0	4.8	47.2	2.3
ФК ГумК	2.3	1.9	–	40.0	5.3	54.7	4.6
БУТ 31							
Уголь	9.1	21.5	64.4	63.7	5.9	30.4	–
ГК ГумNa	0.7	13.4	–	53.2	10.5	36.3	38.5
ГК ГумК	5.5	2.7	–	59.0	7.2	33.8	42.0
ФК ГумNa	1.3	4.0	–	50.0	5.4	44.6	4.4
ФК ГумК	2.6	4.0	–	52.0	6.8	41.2	2.2

Примечание. W^a – влага аналитическая по ГОСТ Р 52917-2008; A^d – зольность на сухую пробу по ГОСТ 11022-95; daf – сухое беззольное состояние образца; V^{daf} – содержание летучих веществ по ГОСТ 6382-2001; C^{daf}, H^{daf} – содержание элементов по ГОСТ 2408.1-95; (O + N + S)^{daf} – по разности, выход свободных кислот по ГОСТ 9517-94. Погрешность измерений – не более 2 %.

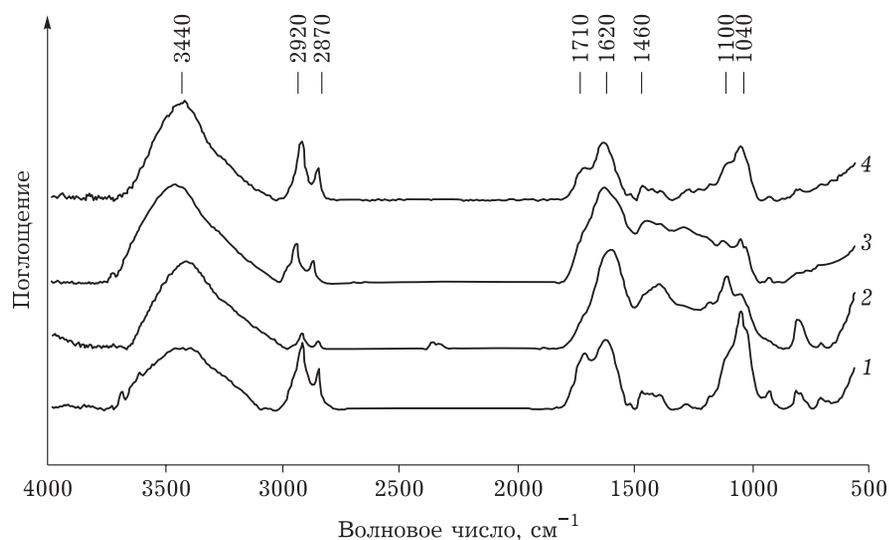


Рис. 2. ИК-спектры бурых углей: 1 – БУТ 30; 2 – БУТСО; 3 – БУТС; 4 – БУТ 31.

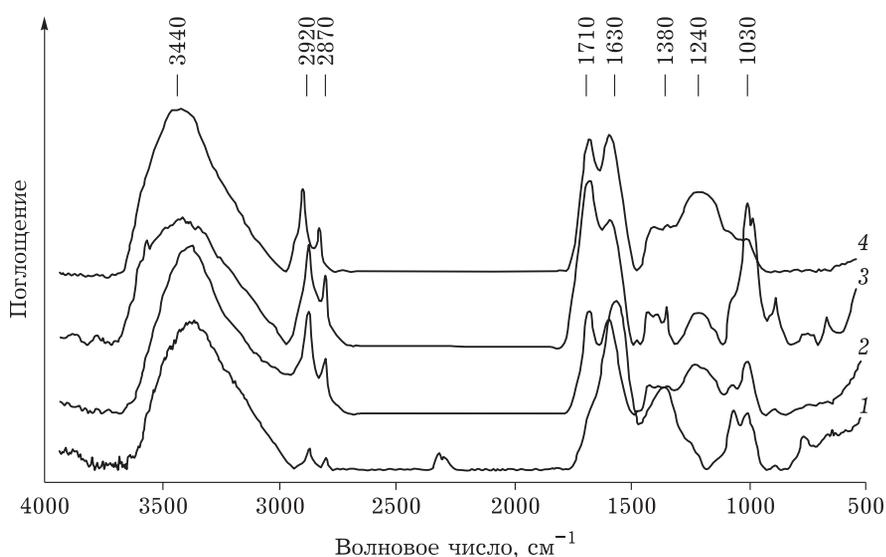


Рис. 3. ИК-спектры ГК ГумНа: 1 – БУТСО; 2 – БУТ 31; 3 – БУТ 30; 4 – БУТС.

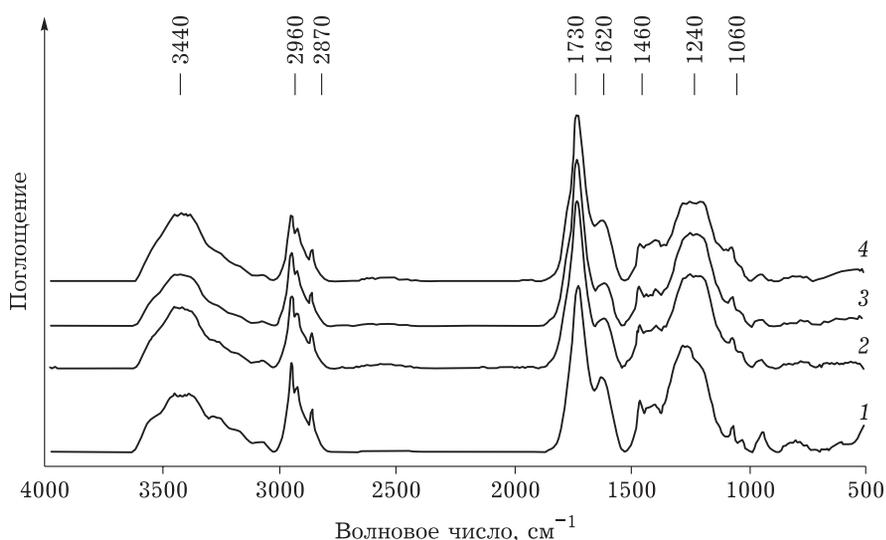


Рис. 4. ИК-спектры ФК ГумНа: 1 – БУТСО; 2 – БУТ 31; 3 – БУТ 30; 4 – БУТС.

1040 cm^{-1} – связей С–О спиртов, эфиров. Поглощение в этой области также можно отнести к минеральной части образцов. Полосу поглощения 1620 cm^{-1} можно отнести к колебаниям ароматических связей С=C. В этой области могут поглощать связи С=C, образующие линейную систему сопряжения; также нельзя полностью исключать колебания карбонильной группы С=C=O, включенной в систему сопряжения. С целью снижения влияния молекулярной воды на интенсивность полосы поглощения в этой области исследуемые образцы предварительно высушивались до постоянной массы, КВr прокаливается. На наличие ароматических структур указывает полоса поглощения в области

1460 cm^{-1} , которая может перекрываться полосой поглощения деформационных колебаний CH_2 -группы. Аналогичные спектры были получены для ГК и ФК, выделенных из ГумК.

В отличие от ИК-спектров исходных углей, для спектров ГК и ФК характерно присутствие более интенсивных полос при частоте 1710 cm^{-1} – валентные колебания связи С=O карбоновых кислот, и 1240 cm^{-1} – валентные колебания связи С–О карбоновых кислот, сложных эфиров и связи О–Н фенолов (см. рис. 2–4). Более интенсивные полосы в спектрах ФК в области 2960 и 2870, 1730 и 1240 cm^{-1} свидетельствуют о преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов, спиртов, эфиров и карбоновых кислот.

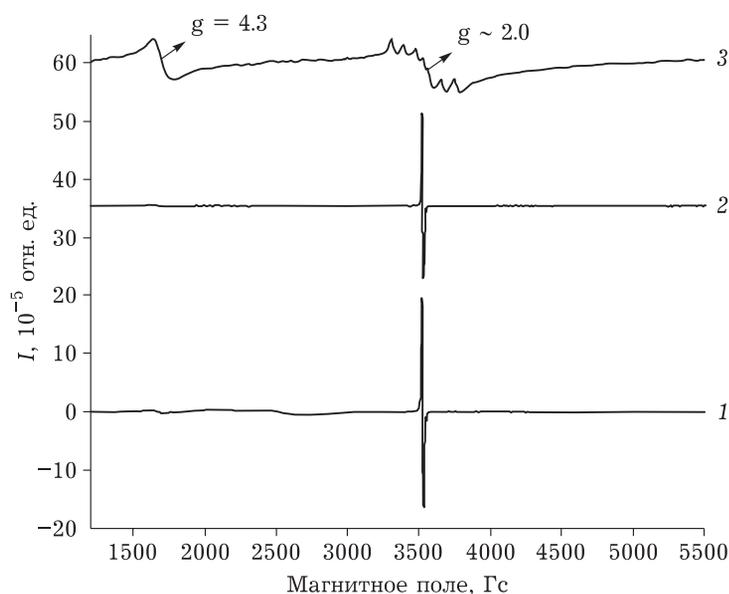


Рис. 5. ЭПР-спектры образцов бурого угля БУТС (1) и полученных из гумата натрия ГК (2) и ФК (3).

В качестве примера на рис. 5 представлены ЭПР-спектры образцов угля БУТС и выделенных из него ГК и ФК. На спектрах образцов фиксируются сигналы изолированных ионов Fe^{3+} с g -фактором 4.3 [22, 23]. При этом сигнал от органических радикалов с g -фактором, близким к 2.0, зачастую наблюдается на фоне широкой полосы, наличие которой связано с присутствием кластеров Fe^{3+} , связанных диполь-дипольным взаимодействием [23]. Для ЭПР-спектра образца деминерализованного угля характерно отсутствие как асимметрии сигнала, так и сигнала с g -фактором 4.3. Таким образом, присутствующие в образцах ионы Fe^{3+} обладают непрочной связью с органической матрицей и удаляются в процессе деминерализации. На ЭПР-спектрах ФК помимо сигнала от органических радикалов фиксируется шесть линий, которые относятся к сверхтонкой структуре (СТС) изолированных ионов Mn^{2+} (см. рис. 5). Известно [24, 25], что среднее значение константы СТС (A) (т. е. среднее расстояние между соседними линиями секстета Mn^{2+} , измеренное в Гауссах) отражает степень “ионности” связей с участием марганца и органической матрицы. Так, в случае образования комплексов марганца ионной природы с такими лигандами, как H_2O и F^- , среднее значение СТС составляет 98 Гс. С увеличением доли ковалентности связи значение константы СТС уменьшается. Среднее значение константы СТС для всех образцов ФК одинаково и составляет 88 Гс. Уменьшение константы СТС по сравне-

нию с значением $A(\text{Mn}^{2+})$ в ионном состоянии, вероятно, обусловлено тем, что ионы Mn^{2+} частично связаны с органической матрицей [24, 25]. При этом доля связанных ионов Mn^{2+} с органической матрицей составляет порядка 10 %. Анализ минеральной части углей БУТС и БУТСО показал содержание марганца в виде MnO , равное 0.17 и 0.14 % до выделения ГВ, 0.07 и 0.1 % после выделения ГВ соответственно. Наибольшая интенсивность сигнала от Mn^{2+} (относительно радикального сигнала) наблюдается в образце ФК, полученном из бурого угля БУТС. При этом на спектрах ГК также фиксируются низкоинтенсивные сигналы от Mn^{2+} . В исходных же углях данный тип сигналов отсутствует или незаметен в связи с их низкой интенсивностью в сравнении с сигналами от радикалов органической природы. Обращает на себя внимание преобладание левого плеча сигнала при значении магнитного поля 1000–2000 Гс на ЭПР-спектрах ФК и ГК (см. рис. 5), наличие которого связано с наложением сигнала с g -фактором 5.0. Это, вероятно, обусловлено присутствием в исследуемых образцах комплексов с ромбическим искажением типичного для Mn^{2+} октаэдрического комплекса [25]. Таким образом, в образцах присутствуют комплексы Mn^{2+} –ФК или Mn^{2+} –ГК с октаэдрической координацией с ромбическим искажением.

В табл. 2 приведены основные характеристики ЭПР-спектров образцов углей, гуминовых и фульвокислот. Как видно из табл. 2 и рис. 6,

ТАБЛИЦА 2

Основные характеристики ЭПР-спектров образцов углей, гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот(ФК)

Образец	N , спин/г	g -фактор	ΔH , Гс	$N(\text{Mg}^{2+})$, спин/г
Уголь БУТС	$1.19 \cdot 10^{17}$	2.0035	4.16	–
Деминерализованный уголь БУТС	$6.31 \cdot 10^{16}$	2.0034	4.91	–
ГК ГумNa БУТС	$8.39 \cdot 10^{16}$	2.0034	5.14	–
ФК ГумNa БУТС	$6.31 \cdot 10^{13}$	2.0023	6.93	$4.10 \cdot 10^{14}$
Уголь БУТ 30	$1.42 \cdot 10^{16}$	2.0034	4.16	–
ГК ГумNa БУТ 30	$1.16 \cdot 10^{16}$	2.0034	6.24	–
ФК ГумNa БУТ 30	$2.16 \cdot 10^{14}$	2.0023	6.04	$1.30 \cdot 10^{13}$
Уголь БУТ 31	$3.04 \cdot 10^{16}$	2.0036	7.47	–
ГК ГумNa БУТ 31	$1.70 \cdot 10^{16}$	2.0035	5.76	–
ФК ГумNa БУТ 31	$3.80 \cdot 10^{15}$	2.0023	5.79	$2.22 \cdot 10^{13}$

концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) и интенсивность радикального сигнала снижается в ряду: БУ > ГК > ФК. Для образцов ФК значение g -фактора совпадает со значением g -фактора свободного электрона и в значительной степени отличается от g -факторов БУ и ГК. Данный факт свидетельствует о схожей природе радикалов в БУ и ГК и их существенном отличии от радикалов в ФК. Близость значений g -фактора в БУ (см. табл. 2) к 2.0036 ± 0.0002 свидетельствует о том, что основную роль в парамагнетизме исходных БУ играют полициклические ароксильные радикалы семихиноновой и феноксильной природы [26]. При этом природа радикалов в ГК, полученных из соответствующих углей, не претерпевает изменений, а лишь закономерно уменьшается их количество. Вероятно, более низкое значение g -фактора ФК по сравнению с g -фактором БУ и ГК обусловле-

но наличием в структуре ФК ПМЦ иной природы – ароматических радикалов с большим количеством алифатических фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика позволяет достичь высокого выхода ценных продуктов ГК и ФК, что является важным фактором для комплексной переработки БУ. Наибольший выход ГВ характерен для окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО): ГК – 68.0 %, ФК – 9.6 % на даф угля.

По результатам технического и элементного анализа, ИК-спектроскопии показано, что для ГК характерно более высокое содержание углерода и ароматических фрагментов.

Отличительной особенностью ФК является более высокое содержание фрагментов алифатических структур, карбоновых кислот, спиртов и сложных эфиров, что обуславливает повышенное содержание атомов кислорода в структуре ФК по сравнению с ГК. Полученные данные исследования образцов ФК и ГК, выделенных из бурых углей Тюльганского и Тисульского месторождений, согласуются с результатами исследования стандартных образцов ФК и ГК торфа (Pahokee Peat) и почвы (Elliott Soil) международного гуминового общества IHSS.

Данные ЭПР-спектроскопии показывают, что концентрация ПМЦ и интенсивность радикального сигнала уменьшаются в ряду: БУ > ГК > ФК. Значение g -фактора 2.0023 для ФК отличается от g -фактора 2.0034–2.0036 для БУ и выделенных из них ГК, что свидетельствует о различии природы радикалов. Наличие в структуре ароксильных семихиноновых и феноксильных ради-

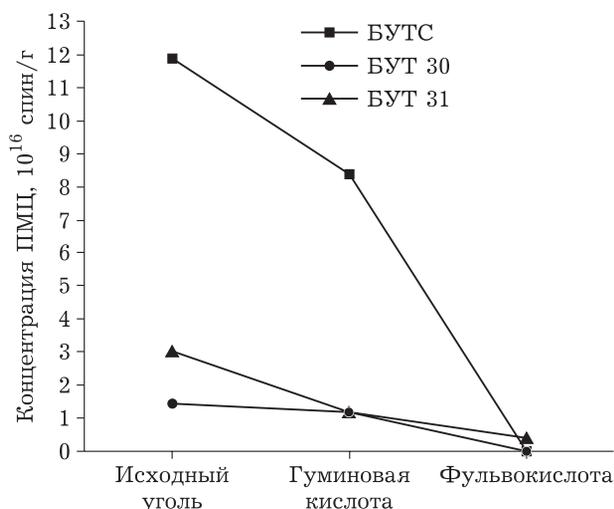


Рис. 6. Изменение концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах.

калов обеспечивает парамагнитные свойства БУ и ГК.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Olaetxea M., De Hita D., Garcia C. A., Fuentes M., Baigorri R., Mora V., Garnica M., Urrutia O., Erro J., Zamarrero A. M., Berbara R. L., Garcia-Mina J. M. Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root- and shoot-growth // *Appl. Soil Ecol.* 2018. Vol. 123. P. 521–537.
- Garcia A. C., Van Tol De Castro T. A., Santos L. A., Tavares O. C., Castro R. N., Berbara R. L., Garcia-Mina J. M. Structure-property-function of humic substances in modulating the root growth of plants: A review // *J. Environ. Qual.* 2019. Vol. 48, No. 6. P. 1622–1632.
- Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Андрюханов В. А., Соколов Д. А., Дугаржав Ж., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот бурых углей // *Химия твердого топлива.* 2019. № 3. С. 19–25.
- Орлов Д. С. *Химия почв.* М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
- Stevenson F. J. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions.* New York: John Wiley&Sons, 1982. 443 p.
- Славинская Г. В., Селеменев В. Ф. Фульвокислоты природных вод. Воронеж: Воронеж. Ун-т, 2001. 165 с.
- Орлов Д. С. Почвенные фульвокислоты: история их изучения, значение и реальность // *Почвоведение.* 1999. № 9. С. 1165–1171.
- Wershaw R. L., Pinckney D. S., Laguno E. C., Vicente-Beckett V. NMR-characterization of humic acid fractions from different Philippine soil sand sediments // *Analytica Chimica Acta.* 1990. Vol. 232, No. 1. P. 31–42.
- Тейт Р. *Органическое вещество почвы.* М.: Мир, 1991. 399 с.
- Кононова М. М. Органическое вещество и плодородие почвы // *Почвоведение.* 1984. № 8. С. 6–20.
- Якименко О. С. Фульвокислоты и фульвокислотная фракция гумуса: природа, свойства и методы выделения. Аналитический обзор // *Почвоведение.* 2001. № 12. С. 1448–1459.
- Saiz-Jimenez C. Pyrolysis/methylation of soil fulvic acids: Benzenecarboxylic acids revisited // *Environ. Sci. Technol.* 1994. Vol. 28, No. 1. P. 197–200.
- Уланкина А. В. Сравнительный анализ фульвокислот, выделенных по методам Тюрина и Форсита // *Почвоведение.* 2001. № 12. С. 1443–1447.
- Bai H. X., Chang Q. F., Shi B. M., Shan A. Effects of fulvic acid on growth performance and meat quality in growing-finishing pigs // *Livestock Science.* 2013. Vol. 158. P. 118–123.
- Kunavue N., Lien T. F. Effects of fulvic acid and probiotic on growth performance, nutrient digestibility, blood parameters and immunity of pigs // *Journal of Animal Science Advances.* 2012. Vol. 2, No. 8. P. 711–721.
- Braziene Z., Paltanavicius V., Avizienyte D. The influence of fulvic acid on spring cereals and sugar beets seed germination and plant productivity // *Environ. Res.* 2021. Vol. 195. P. 110824–110825.
- Бурова Е. В., Потапова И. А., Пурыгин П. П., Вишняков В. В. Получение производных фульвокислот и исследование их комплексообразования с ионами меди // *Бутлеровские сообщения.* 2015. Т. 42, № 4. С. 48–54.
- Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Шпакодраев К. М., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р. Сравнительное исследование состава гуминовых и фульвокислот бурых углей // *Кокс и химия.* 2022. № 5. С. 33–41.
- Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во Иностран. лит., 1963. 592 с.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
- International Humic Substances Society [Электронный ресурс]. URL: <https://humic-substances.org/> (дата обращения: 01.03.2022).
- Бабанин В. Ф., Ильин Н. П., Орлов Д. С., Федотова Т. В., Яблонский О. П. О природе линий в спектрах ЭПР гумусовых кислот // *Почвоведение.* 1977. № 1. С. 65–72.
- Chakradhar R. P. S., Sivaramaiah G., Rao J. L., Gopal N. O. Fe³⁺ ions in alkali lead tetraborate glasses – An electron paramagnetic resonance and optical study // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2005. Vol. 62, No. 1–3. P. 51–57.
- Merdy P., Guillon E., Aplincourt M. Iron and manganese surface complex formation with extracted lignin. Part 1: Adsorption isotherm experiments and EPR spectroscopy analysis // *New Journal of Chemistry.* 2002. Vol. 26, No. 11. P. 1638–1645.
- Klencsár Z., Köntös Z. EPR analysis of Fe³⁺ and Mn²⁺ complexation sites in fulvic acid extracted from lignite // *J. Phys. Chem. A.* 2018. Vol. 122, No. 12. P. 3190–3203.
- Шкляев А. А. Ароксильные радикалы бурого угля // *Химия твердого топлива.* 1987. № 2. С. 3–8.