

УДК 550.4.02

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-5-175-180

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Мария-Анна Русакова¹, Ольга Юрьевна Дроздова²,
Сергей Анатольевич Лапицкий³

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; Всероссийский НИИ минерального сырья имени Н.М. Федоровского, Москва, Россия; greenkrok@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; drozdova@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lapitsky@geol.msu.ru

Аннотация. Изучено изменение свойств гуминовых кислот при воздействии на них высоких температур. В работе проводилось исследование процесса гидропириролиза гуминовой кислоты и оценивалась её термическая устойчивость. Были получены экспериментальные данные по термической деструкции щелочных растворов гуминовых кислот при 150 °С, 200 °С, 250 °С и давлении насыщенного пара воды. Показано, что в процессе гидропириролиза изменяется степень конденсированности молекул, заметно увеличивается количество функциональных групп и снижаются значения средневесовых молекулярных масс. Полученные результаты экспериментов позволили вычислить параметры термической устойчивости гуминовых кислот.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, гидропириролиз, деструкция, кинетические параметры

Для цитирования: Русакова М.-А., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Изменение свойств гуминовых кислот под высокотемпературным воздействием // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 5. С. 175–180.

THE CHANGES IN THE PROPERTIES OF HUMIC ACIDS UNDER HIGH TEMPERATURE INFLUENCE

Mariya-Anna Rusakova¹, Olga Yu. Drozdova², Sergey A. Lapitskiy³

¹ Lomonosov Moscow State University; All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky, Moscow, Russia; greenkrok@yandex.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; drozdova@geol.msu.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lapitsky@geol.msu.ru

Abstract. The change in the properties of humic acids when exposed to high temperatures has been studied. In this work, the process of hydropyrolysis of HAs was studied and their thermal stability was assessed. Experimental data on the thermal destruction of alkaline solutions of humic acid at 150 °C, 200 °C, 250 °C and saturated water vapor pressure were obtained. It has been shown that in the process of hydropyrolysis the degree of condensation of molecules changes, the number of functional groups noticeably increases and the values of weight-average molecular masses decrease. The obtained experimental results made it possible to calculate the parameters of the thermal stability of humic acids.

Keywords: humic acids, hydropyrolysis, destruction, kinetic parameters

For citation: Rusakova M.-A., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A. The changes in the properties of humic acids under high temperature influence. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 5: 175–180. (In Russ.).

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

Гуминовые вещества широко распространены в природе и являются главным органическим ком-

понентом почв и поверхностных вод [Орлов, 1974, Зобкова и др., 2015]. На последних стадиях гумификации структурная сложность гуминовых кислот (ГК) увеличивается, что приводит к образованию сложзамещенных ароматических и карбоксильных функциональных групп, которые ведут себя как двух- или трехосновные кислоты [Amoah-Antwi et al., 2022]. Это может увеличивать их поверхностный заряд и реакционную способность, что делает их важными комплексообразователями для металлов и других загрязняющих веществ [Akimbekov et al., 2021]. Экологическое значение ГК обусловлено тем фактом, что в них присутствуют «сильные» комплексообразующие группы (например, карбоксильные и

фенольные), и поэтому они могут служить переносчиками металлов, образуя устойчивые комплексы, что может существенно повышать миграционную способность металлов в земной коре [Варшал и др., 1984] и влиять на биодоступность металлов в почвах, отложениях и водных экосистемах [Kolokassidou et al., 2007].

Ранее было показано, что инсоляция и биота играют важную роль в процессах трансформации растворенных органических веществ в поверхностных водах (в том числе и гуминовых веществ) и металлов, связанных с ними [Ward et al., 2017; Cory and Kling, 2018; Bowen et al., 2020; Drozdova et al., 2020; Дроздова и др., 2021; Алешина и др., 2022; Mazoyer et al., 2022].

К настоящему времени исследования гидропиролиза различных органических соединений, в том числе и тех, из которых выделяют препараты гуминовых веществ (уголь, торф, лигнин и т. д.), проводились для определения их структуры и продуктов трансформации [Ascough et al., 2009, 2010; Кузнецов и др., 2010].

Целью данной работы было исследование изменения свойств гуминовых кислот и их устойчивости под воздействием различных температур. В ходе работ были проведены кинетические эксперименты по гидропиролизу растворов ГК, которые позволили определить изменения их содержания и свойств, и рассчитать кинетические параметры проходящих реакций.

Материалы и методы исследований. В экспериментах использовали коммерческий препарат «Powhumus» («Humintech GmbH», Германия).

Закрытые автоклавы с раствором ГК помещали в предварительно нагретую трубчатую печь. Температуру регулировали при помощи ПИД-регулятора ОВЕН-ТРМ-10 с точностью ± 3 °C. Оценка термостойкости проводили при 150, 200, 250 °C и давлении насыщенного пара воды с исходной концентрацией раствора ГК 1 г/л. Данная концентрация была выбрана исходя из предыдущих экспериментов по гидропиролизу, проводимых с различной концентрацией ГК в растворе [Русакова и др., 2021]. Диапазон температур выбран исходя из данных, приведенных в статье [Kolokassidou et al., 2007], которые показали, что при температуре около 250 °C происходит резкий рост потери массы при пиролизе ГК, при этом изменения, наблюдаемые между гуминовой кислотой в водном растворе и твердыми образцами гуминовой кислоты, сопоставимы.

Через определенные промежутки времени автоклавы доставали и быстро охлаждали. После вскрытия автоклавов пробы растворов отбирали в полипропиленовые пробирки. Для оценки степени трансформации гуминовой кислоты определяли её содержание и свойства в растворе до и после экспериментов. Все эксперименты проводили в трехкратной повторности.

Содержание гуминовых кислот в пробах определяли по реакции комплексообразования их с красителем Толуидиновый синий [Sheng et al., 2007]. Для оценки характеристики растворенных ГК определяли отношение оптических плотностей на длинах волн 465 нм и 665 нм, которое принято называть коэффициентом цветности $Q_{4/6}$ для гуминовых кислот [Кононова, Бельчикова, 1950]. Измерения оптических плотностей проводили на спектрофотометре Portlab 511 UV/Vis. Количественное содержание основных функциональных групп ГК в растворе измеряли путём титрования проб 0,1 М раствором HCl [Скрипкина, 2018]. Определение распределения молекулярных масс ГК проводили методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (Agilent 1100, Agilent Technologies) с диодно-матричным детектором и системой обработки данных ChemStation (LCChem). Количество HCO_3^- в растворе определяли методом титрования [Аринушкина, 1970].

Пробы газовой фазы для определения количества CO_2 отбирали сразу после окончания экспериментов. Автоклавы открывали под водой, чтобы избежать попадания атмосферного воздуха, затем газ отбирали в пластиковую пробирку через воронку, из которой при помощи шприца перемещали в герметично закрытые виалы с пересыщенным раствором NaCl. Растворенный CO_2 извлекали путем подкисления проб 1М H_2SO_4 . Определение количества CO_2 проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Хроматэк).

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны кинетические параметры происходящей реакции дегградации ГК, при условии, что идет простая реакция первого порядка [Неформальная кинетика..., 1985].

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенные кинетические эксперименты показали, что при различных температурах нагревания реакция разложения ГК протекает активно в первый день, затем динамика снижается и к 5–7 дням стабилизируется (рис. 1). Степень дегградации гуминовой кислоты составила в среднем 40% — при 150 °C, 60% — при 200 °C и 80% — при 250 °C и давлении насыщенного пара.

На основании показателя $Q_{4/6}$ можно судить о степени конденсированности (гумификации) молекул ГК, что позволяет определить изменение соотношений алифатической и ароматической частей при разном времени и температурах нагревания. Изменение коэффициента цветности показало, что при 150 °C и при 200 °C показатель увеличивается с продолжительностью эксперимента (рис. 2). Известно, что чем выше абсолютные величины коэффициента цветности, тем более простое строение имеют гуминовые кислоты [Орлов, 1990; Бажина и др., 2014]. В ходе экспериментов наблюдался процесс термотрансформации ГК, в результате которого строение молекул ГК «упрощалось»: происходило

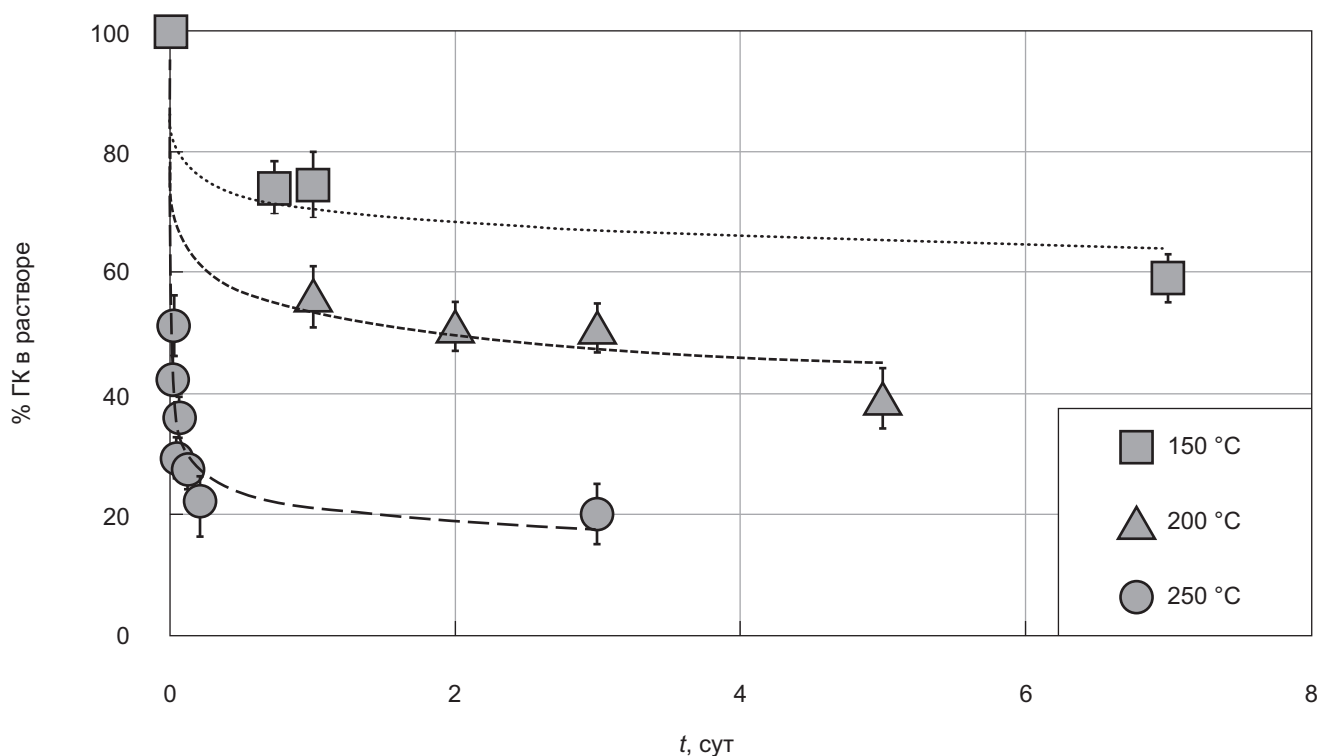
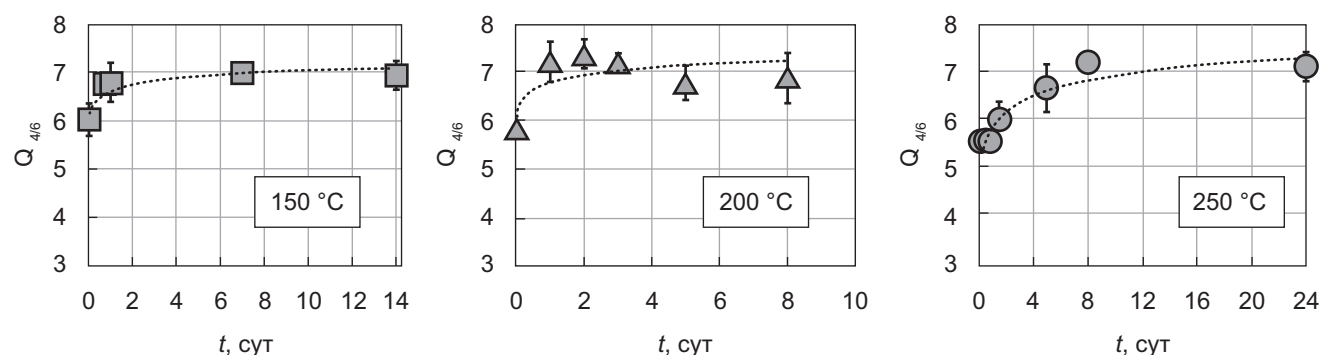


Рис. 1. График зависимости концентрации ГК от времени для 150, 200 и 250 °C

Рис. 2. Изменение коэффициента цветности ($Q_{4/6}$) в зависимости от времени нагревания при разных температурах

снижение количества атомов углерода ароматической части молекул и одновременное увеличение количества углерода в алифатической части. Увеличение показателя цветности при 250 °C начинается не сразу (как в экспериментах при 150 и 200 °C), а спустя некоторое время.

Высокоэффективная эксклюзионная жидкостная хроматография показала, что интенсивность аналитического сигнала после гидропирилиза ГК при 150 °C (рис. 3) через сутки нагревания значительно уменьшилась, а к седьмым суткам увеличилась. При этом максимум пика сместился, что говорит об увеличении размера молекул. На хроматограмме раствора, выдержанного при 200 °C (рис. 3) видно, что за первые сутки молекулярная масса понижалась в значительной степени. К седьмым суткам эксперимента интенсивность реакции разложения пошла на спад, однако наблюдалось слабое разделение пика, что свидетельствует о возможном процессе трансформации молекул ГК при длительном нагревании.

При 250 °C на хроматограмме (рис. 4) заметно значительное изменение интенсивности аналитического сигнала за первые сутки. При дальнейшем нагревании раствора интенсивность сигнала изменилась слабо. Однако, уже через сутки эксперимента при 250 °C наблюдается раздвоение пика, что свидетельствует о процессе трансформации ГК при гидропирилизе. Разделение пиков в программе ORIGIN 2017 (рис. 4) показало, что вклад первого компонента (I) в промежуток сутки — неделя относительно общего содержания снизился, а вклад второго (II) и третьего (III) компонентов возрос. Это связано с увеличением доли более низкомолекулярных соединений — продуктов деструкции ГК.

Снижение средневесовой молекулярной массы (M_w) происходило интенсивно в первые сутки, а затем изменения были незначительными, это согласуется с изменением содержания ГК в растворе. Значения M_w за 1 сутки уменьшились с 1000 Да до 540, 580 и 270 Да при 150, 200 и 250 °C, соответственно.

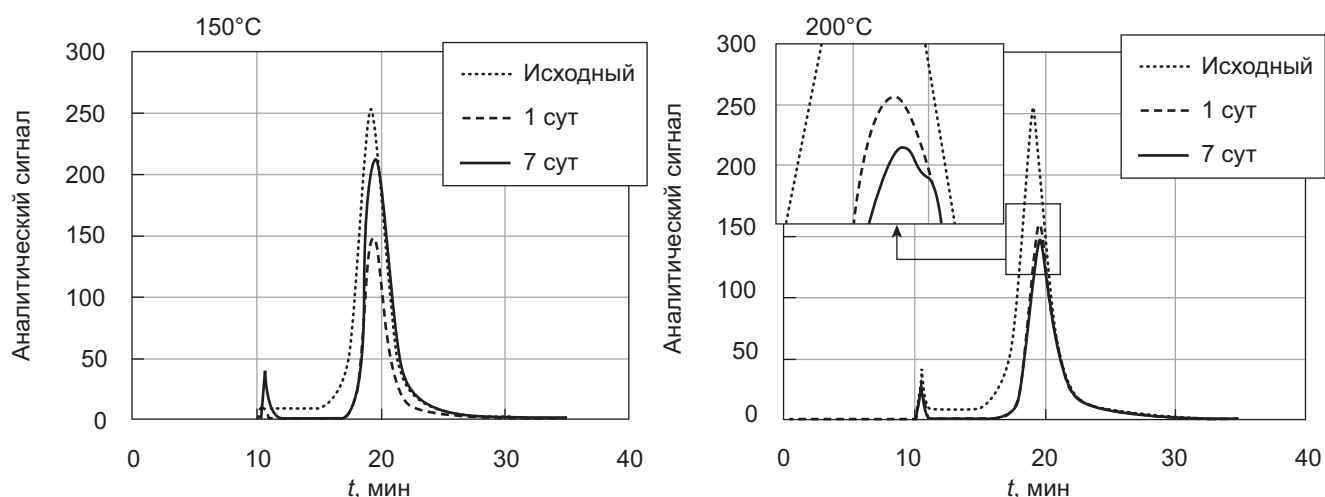


Рис. 3. Хроматограмма для раствора ГК до и после гидропириза при 150 °С и 200 °С

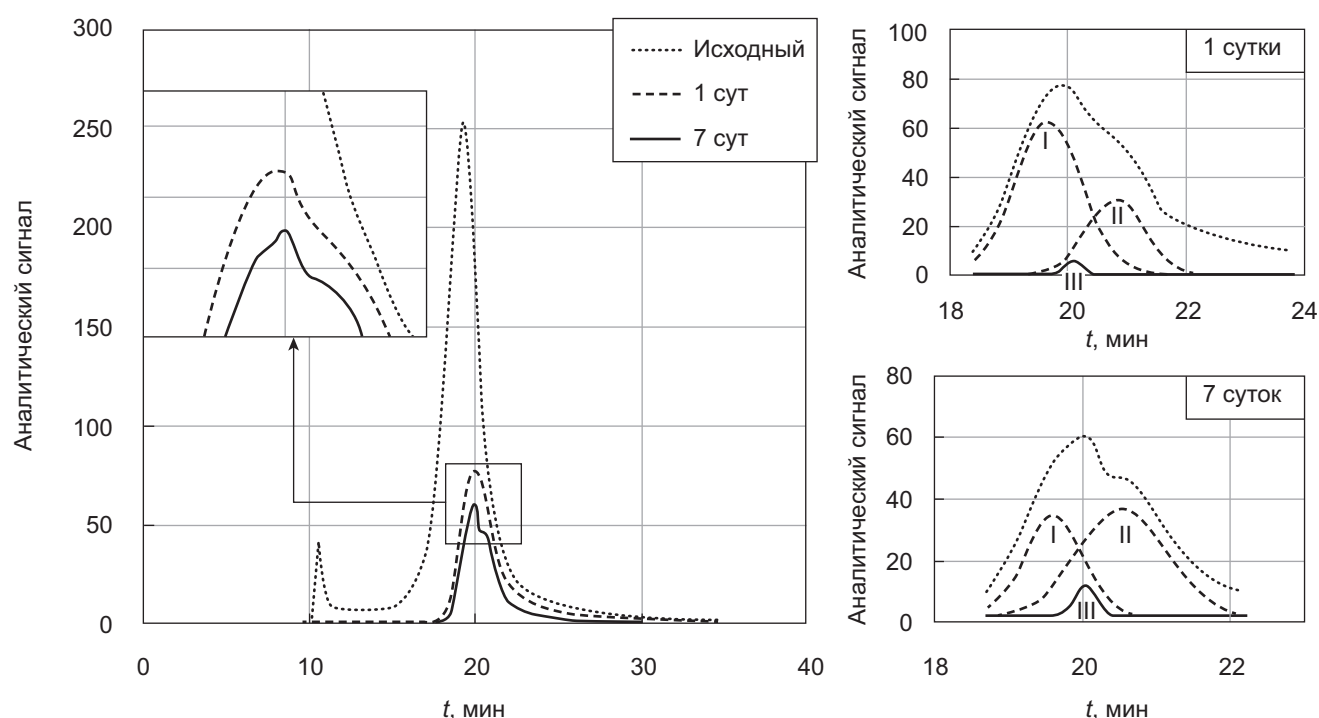


Рис. 4. Хроматограммы для раствора ГК до и после гидропириза при 250 °С с разложением пиков на компоненты (справа)

Через 7 суток M_w составили 580, 600 и 260 Да при 150, 200 и 250 °С, соответственно. Значительное изменение молекулярно-массовых распределений происходит в течение первых 24 часов гидропириза, следовательно, основная деструкция ГК происходит за первые сутки, а затем начинается процесс термотрансформации образованных продуктов деструкции.

Содержание функциональных групп в растворе измерялось для растворов, выдержанных при 250 °С. Количество функциональных групп рассчитывалось в трех интервалах, которые соответствуют титрованию карбоксильных групп (рН 3,3–6,3); карбоксильных, фенольных и NH_2 -групп (рН 6,9–9,5); и фенольных групп (рН 10,0–12,0) [Заварзина, Дёмин, 1999]. Полученные результаты титрования приведены в табл. 1.

В процессе гидропириза ГК наблюдалось увеличение общего количества функциональных групп в 1,8 раз за сутки и в 2,0 раза за неделю. При этом количество кислых групп, титруемых в интервалах рН 3,3–6,3 и 6,9–9,5, за сутки увеличилось в равной степени. За неделю происходило снижение количества групп, титруемых в интервале рН 6,9–9,5 и сильное повышение в интервале рН 3,3–6,3, а также появление фенольных групп.

В ходе экспериментов происходило выделение газа, что согласуется с данными, полученными Варшал с соавторами [1984] в экспериментах с фульвокислотами при 200 и 250 °С. И как показано в работе Kolokassidou et al. [2007] в условиях отсутствия внешнего источника кислорода при пиролизе ГК образуются значительные количества монооксида и диоксида углерода. Измерение концентрации выде-

Таблица 1

Содержание функциональных групп в исследуемых растворах ГК

Группы	Интервал pH	Содержание функциональных групп, ммоль(-)/100 г ГК		
		исходный	1 сут	7 сут
Фенольные	10,0–12,0	–	–	175
Карбоксильные, фенольные и аминогруппы	6,9–9,5	238	446	163
Карбоксильные	3,3–6,3	350	613	863
Сумма		588	1059	1201

ляющегося углекислого газа в процессе гидропиролиза ГК при 250 °С показали, что за первые сутки 19% от исходного содержания ГК в растворе переходит в CO₂, а за неделю — около 30%. Количество HCO₃⁻ в ходе экспериментов понизилось незначительно, за сутки снизилось в 0,9 раз, затем не изменялось.

По полученным данным были рассчитаны константа скорости (*k*), энергия активации (*E_a*), частотный фактор (*A*), энтальпия (ΔH^\ddagger) и энтропия активации (ΔS^\ddagger) для простой реакции первого порядка, а также прямая и обратная константа скорости для обратимой реакции (*k_±*) (табл. 2). Полученное значение энергия активации процесса деградации ГК при гидропиролизе, соответствует удалению летучих веществ при окислении углеродистых структур в гуминовом веществе [Kara et al., 2020]. Расчеты констант скорости обратимой реакции показали, что равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

Заключение. Были получены экспериментальные данные по термической деструкции растворов гуминовых кислот при 150, 200 и 250 °С. Показано, что в ходе трансформации гуминовых кислот про-

Таблица 2

Сводная таблица рассчитанных кинетических параметров

Температура		150 °С	200 °С	250 °С
Параметр				
		6 · 10 ⁻⁷	2 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁻⁵
<i>k</i> , с ⁻¹				
<i>E_a</i> , кДж/моль		83		
<i>A</i> , с ⁻¹		1,1 · 10 ⁴	2,9 · 10 ³	1,2 · 10 ⁴
ΔH^\ddagger , кДж/моль		79		
ΔS^\ddagger , Дж/(моль · К)		-180	-191	-179
<i>k_±</i> , с ⁻¹	прямая	6,4 · 10 ⁻⁶	5,6 · 10 ⁻⁶	3,6 · 10 ⁻⁵
	обратная	2,4 · 10 ⁻⁶	1,6 · 10 ⁻⁶	6,0 · 10 ⁻⁶

исходят следующие процессы: минерализация ГК с образованием газа и осадкообразование. Степень трансформации ГК зависит от температуры: при 150 °С она составляет 40%, при 200 °С — 60%, а при 250 °С — 80%.

Показано, что при термообработке увеличивается степень конденсированности ГК с одновременным увеличением количества функциональных групп и снижением средневесовых молекулярных масс. При этом до 30% ГК разрушается до CO₂. Основная деструкция ГК происходит в течение первых суток, а затем начинается процесс трансформации образованных продуктов деструкции.

По полученным кинетическим параметрам были рассчитаны значения периода полупревращения для более низких температур (при 50 °С — 50 лет, при 30 °С — 370 лет, а при 20 °С — более 1100 лет), что свидетельствует о высокой термоустойчивости ГК в природных условиях.

Финансирование. Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 21-77-10028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алешина А.Р., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Изменение форм металлов при фотохимическом окислении органо-минеральных соединений в болотных и речных водах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 4. С. 157–163.

Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.

Бажина Н.Л., Ондар Е.Э., Дерябина Ю.М. Специфика поглощения света в видимой ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв Западной части территории Тувы // Вестник ОГУ. 2014. № 6 (167). С. 189–194.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. Об устойчивости фульвокислот природных вод в гидротермальных условиях // Геохимия. 1984. № 2. С. 279–283.

Дроздова О.Ю., Карпунин М.М., Думцев С.В. и др. Формы металлов в воде и донных отложениях р. Малая Сеньга (Владимирская область) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2021. № 2. С. 97–103.

Заварзина А.Г., Дёмин В.В. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по

данным потенциометрического титрования // Почвоведение. 1999. № 10. С. 1246–1254.

Зобкова М.В., Ефремова Т.А., Лозовик П.А. и др. Органическое вещество и его компоненты в поверхностных водах гумидной зоны // Успехи современного естествознания. 2015. Т. 12. С. 115–120.

Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектроскопии // ДАН СССР. 1950. Т. 72, № 1. С. 125.

Кузнецов П.Н., Колесникова С.М., Кузнецова Л.И. и др. Жидкие продукты гидропиролиза бурого угля Ленского бассейна // Химия твердого топлива. 2010. № 3. С. 31–36.

Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 264 с.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 333 с.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ. 1990. 332 с.

Русакова М.-А., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А. Оценка изменений гуминовых кислот в процессе гидропиролиза // Новые идеи в науках о Земле: Материалы XV Между-

народной научно-практической конференции: В 7 т. М., 2021. С. 207–209.

Скрипкина Т.С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов: Автореф. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2018. 24 с.

Akimbekov N.S., Digel I., Tastambek K.T., et al. Low-rank coal as a source of humic substances for soil amendment and fertility management // *Agriculture*. 2021. Vol. 11. Iss. 1261. P. 1–25.

Amoah-Antwi C., Kwiatkowska-Malina J., Szara E., et al. Assessing factors controlling structural changes of humic acids in soils amended with organic materials to improve soil functionality // *Agronomy*. 2022. Vol. 12 (283). P. 1–17.

Ascough P.L., Bird M.I., Brock F., et al. Hydropyrolysis as a new tool for radiocarbon pre-treatment and the quantification of black carbon // *Quaternary Geochronology*. 2009. Vol. 4. № 2. P. 140–147.

Ascough P.L., Bird M.I., Meredith W., et al. Hydropyrolysis: implications for radiocarbon pretreatment and characterization of black carbon // *Radiocarbon*. 2010. Vol. 52. № 3. P. 1336–1350.

Bowen J.C., Kaplan L.A., Cory R.M. Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams // *Limnology and Oceanography*. 2020. Vol. 65. P. 13–26.

Cory R.M., Kling G.W. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter

degradation along the aquatic continuum // *Limnology and Oceanography Letters*. 2018. Vol. 3. P. 102–116.

Drozdova O.Yu., Aleshina A.R., Tikhonov V.V., et al. Coagulation of organo-mineral colloids and formation of low molecular weight organic and metal complexes in boreal humic river water under UV-irradiation // *Chemosphere*. 2020. Vol. 250. P. 126216.

Kara F., Adigüzel D., Atmaca U., et al. Characterization and kinetics analysis of the thermal decomposition of the humic substance from hazelnut husk // *Turkish Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 44. P. 1483–1494.

Kolokassidou C., Pashalidis I., Costa C.N., et al. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid // *Thermochimica Acta*. 2007. Vol. 454. P. 78–83.

Mazoyer F., Laurion I., Rautio M. The dominant role of sunlight in degrading winter dissolved organic matter from a thermokarst lake in a subarctic peatland // *Biogeosciences*. 2022. Vol. 19. P. 3959–3977.

Sheng G.-P., Zhang M.-L., Yu H.-Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 592. Iss. 2. P. 162–167.

Ward C.P., Nalven S.G., Crump B.C., et al. Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. P. 1–7.

Статья поступила в редакцию 11.03.2024,
одобрена после рецензирования 21.03.2024,
принята к публикации 25.10.2024