

EDN: IUYQDJ

УДК 631.878:631.417

Study of the Potential of Humic Substances as Detoxicants of Soils from Natural Radionuclides

**Olga V. Brovarova^{*a},
Natalia G. Rachkova^b and Daria A. Brovarova^c**

*^aInstitute of Agrobiotechnologies
of the Komi National Research Center UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

*^bInstitute of Biology
of the Komi National Research Center UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

*^cInstitute of Natural Sciences of Syktyvkar State University
named after Pitirim Sorokin
Syktyvkar Russian Federation*

Received 29.03.2023, received in revised form 30.06.2022, accepted 11.07.2023

Abstract. The aim of this work was to study the chemical composition and physicochemical properties of humic substances isolated from lowland peat, including their ability to sorb and permanently bind naturally occurring radioactive elements uranium, radium, and thorium. In this work, functional, infrared spectroscopic, and elemental analyses confirmed that the molecules of the humic substances under study contain a large number of reactive groups, which can participate in the processes of sorption of toxic substances. Along with the aromatic character of the studied preparations, a strong branching of the side chains and a high degree of condensation and oxidation of the macromolecules were established. It was also revealed that the exchange capacity indices of the studied humic substances exceed the corresponding characteristics for the known plant-based sorbents by a multiple. Under conditions of static sorption experiment it was established that during a 24-hour contact with solutions of uranyl, radium and thorium nitrates, humic acid preparations sorb up to 74 % of the content of radioactive elements from the liquid phase. Up to 21.8 % of this amount is extracted only by strongly acidic desorbent solutions, a significant amount (up to 45.5 %) was recorded in the structure of humicates. As a rule, a higher proportion of radionuclides irreversibly fixed in sorbents is observed for the sodium form of huminate. The obtained data demonstrate the high potential of the studied humic preparations in the processes of soil remediation.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: olbrov@mail.ru

Keywords: humic substances, sorption, desorption, biopolymers, natural radionuclides.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of State Tasks Reg. No. R&D 123033000036–5 FUUU – 2023–0001 and no. 122040600024–5.

Citation: Brovarova O. V., Rachkova N. G., Brovarova D. A. Study of the potential of humic substances as detoxicants of soils from natural radionuclides. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(3), 404–416. EDN: IUYQDJ



Исследование потенциала гуминовых веществ как детоксикантов почв от природных радионуклидов

О. В. Броварова^а, Н. Г. Рачкова^б, Д. А. Броварова^в

*^аИнститут агробиотехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

*^бИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

*^вИнститут Естественных наук
Сыктывкарского Государственного университета
им. Питирима Сорокина
Российская Федерация, Сыктывкар*

Аннотация. Целью настоящей работы являлось изучение химического состава и физико-химических свойств, выделенных из низинного торфа гуминовых веществ, включая их способность к сорбции и прочному связыванию естественных радиоактивных элементов урана, радия и тория. В работе с помощью функционального, ИК-спектроскопического и элементного анализов подтверждено, что молекулы исследуемых гуминовых веществ содержат в своем составе большое количество реакционноспособных групп, которые могут участвовать в процессах сорбции токсичных веществ. Наряду с ароматическим характером исследуемых препаратов установлены сильная разветвленность боковых цепей и высокая степень конденсированности и окисленности макромолекул. Выявлено также, что показатели обменной емкости исследуемых гуминовых веществ кратно превышают соответствующие характеристики для известных сорбентов на растительной основе. В условиях статического сорбционного эксперимента установлено, что при суточном контакте с растворами нитратов уранила, радия и тория гуминовокислыми препаратами из жидкой фазы сорбируется до 74 % содержания радиоактивных элементов. До 21,8 % этого количества извлекается только сильноокислыми растворами десорбентов, значительное количество (до 45,5 %) было зафиксировано в структуре гуминатов. Как правило, более высокая доля необратимо закрепленных в сорбенте радионуклидов наблюдается для натриевой формы гумината. Полученные данные демонстрируют высокий потенциал исследованных гуминовых препаратов в процессах ремедиации почв.

Ключевые слова: гуминовые вещества, сорбция, десорбция, биополимеры, естественные радионуклиды.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственных заданий Рег. № НИОКТР 123033000036–5 FUUU – 2023–0001 и № 122040600024–5.

Цитирование: Броварова О. В., Рачкова Н. Г., Броварова Д. А. Исследование потенциала гуминовых веществ как детоксикантов почв от природных радионуклидов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(3). С. 404–416. EDN: IUYQDJ

В настоящее время известно большое количество синтетических ионитов, предназначенных для ремедиации почв, но производство и использование таких материалов не всегда является рентабельным. Сложности экономического характера обусловлены не только труднодоступностью и значительной стоимостью сырья для производства ионитов, но и проблемами их последующей регенерации и изъятия из загрязненных сред [1]. В связи с этим актуальна задача выделения или синтеза эффективных детоксикантов на основе природных сорбентов с доступной и объемной сырьевой базой, при использовании которых в целях реабилитации отпадала бы необходимость регенерации материала. С ростом промышленного производства, сопровождающимся увеличением количества поступающих в почву токсичных загрязнителей, эта задача приобретает все более злободневный характер. В этом направлении большой интерес представляют биосорбенты, а именно гуминовые вещества и торф. Как известно [2], сорбционные свойства последнего формируются за счёт развитой пористой структуры и наличия широкого набора функциональных групп. Во многом реакционная способность торфа определяется такими его составляющими, как гуминовые вещества.

Будучи частью природного органического вещества, гуминовые вещества могут быть выделены не только из торфа, но и из бурого угля, птичьего помёта и др. материалов. Они образуются в результате разложения остатков растений и животных и поэтому устойчивы к процессам биодеструкции. Гуминовые вещества представляют собой смеси реакционноспособных высокомолекулярных соединений переменного состава, что позволяет им выполнять роль важнейшего компонента природного защитного механизма. Благодаря полифункциональности и структурному разнообразию гуминовые вещества принимают участие в химических взаимодействиях с загрязнителями почвы, протекающих по различным механизмам – ионного обмена, комплексообразования, переноса электрона, донорно-акцепторным, и по пути слабых сорбционных взаимодействий [3, 4].

Исследования, направленные на изучение способности гуминовых веществ к связыванию токсикантов в прочные комплексы и к снижению их биологической доступности в загрязнённых почвах, хорошо известны [5–11]. Авторами большого количества публикаций [5–7, 10, 11] показано, что подобные материалы могут использоваться как детоксиканты по отношению к пестицидам, а также тяжелым металлам и радионуклидам. Получены экспериментальные данные о том, что с ионами последних, за счёт присутствия в химической структуре функционально активных карбоксильных, фенольных гидроксильных, карбонильных и аминогрупп, они способны образовывать прочные хелаты [12–14] и стехиометрические комплексные соеди-

нения [6]. Эти реакции могут сопровождаться иммобилизацией поллютантов и снижением их биодоступности, токсичности и скорости распространения в почвах, что важно для охраны окружающей среды и перспектив получения чистой сельскохозяйственной продукции. Кроме того, высокая реакционная способность гуминовых веществ в почвенных ионообменных процессах делает эти материалы перспективными для растениеводства с точки зрения обеспечения сельскохозяйственных культур элементами питания и повышения их урожайности.

Цель работы состояла в изучении химического состава и физико-химических свойств, выделенных из низинного торфа гуминовых веществ, включая их способность к сорбции и прочному связыванию естественных радиоактивных элементов урана, радия и тория.

Экспериментальная часть

Объектом исследования были гуминовые кислоты, выделенные из низинного торфа, который отбирали в осенний период на торфяном месторождении в Сыктывдинском районе Республики Коми.

Выделение натриевых и калиевых солей гуминовых кислот проводили путем обработки торфа 0,1 н раствором гидроксида натрия NaOH (ГК-Na) и гидроксида калия KOH (ГК-K) при соотношении фаз 5:1 и температуре $T = 75\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим осаждением гуматов 6 М раствором соляной кислоты HCl до $\text{pH} = 2$. Получившийся осадок отфильтровывали, отмывали и сушили. Очистку выделенных гуминовых кислот проводили переосаждением.

Количественное содержание функциональных групп в образцах оценивали методами, используемыми в химии природных биополимеров. Так, алифатические гидроксильные группы определяли фталированием с применением ацилирующей смеси [15], фенольные гидроксильные группы и карбоксильные группы – хемосорбционным методом, применяемым в химии лигнина [16]. Количество хиноидных групп определяли с помощью 0,1 н раствора SnCl_2 в 10 н растворе гидроксида натрия. В качестве среды при определении использовали 1 н гидроксид натрия. Полученную смесь оттитровывали раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с платиновым и хлорсеребряным электродами [17].

Инфракрасные спектры образцов снимали на спектрометре Specord-M 80 в области частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ [18]. Элементный состав (C, H, N, S) определяли с помощью анализатора Elementar EL.

Обменную емкость материалов рассчитывали как количество миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных одним граммом сухого образца [19].

Для изучения процессов сорбции использовали стандартные растворы нитратов радия, уранила и тория ($\text{pH} 4$), в которых радиоактивные элементы были представлены природной смесью изотопов. Сорбцию радионуклидов проводили в статических условиях при комнатной температуре и соотношении фаз 1 (г): 20 (мл). Десорбцию радиоактивных элементов, по результатам которой оценивали прочность их поглощения гуминовыми веществами, осуществляли по методу последовательных вытяжек, подробно описанному в литературе [20]. Время сорбции, затем последовательных этапов десорбции в каждом случае составило 1 сутки. Данные по сорбции природных радионуклидов были получены в Институте биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Результаты и их обсуждение

Как известно, химические свойства растительных биополимеров очень многообразны за счет различного качественного и количественного состава функциональных групп, таких как карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, метоксильные, хиноидные, лактонные, снольные, сложноэфирные, альдегидные, кетонные группы, а также наличия мостикового и гетероциклического кислорода [21]. Прежде всего, в выделенных нами из низинного торфа образцах гуминовых веществ (ГК-На и ГК-К) определили содержание функциональных групп. Было выявлено (рис. 1), что исследуемые соли гуминовых веществ содержат небольшое количество фенольных гидроксильных групп, но обладают кислотно-основными свойствами, так как суммарно в состав фенольных и гидроксильных групп входит более 50 % кислорода [22]. Наряду с этим среди функциональных групп наблюдается сравнительно высокая доля хиноидной группы, что обеспечивает способность выделенных гуминовых кислот вступать в реакции по свободнорадикальному механизму и позволяет прогнозировать их активное участие в окислительно-восстановительных реакциях.

Поскольку такие биополимеры, как гуминовые кислоты, являются сложным объектом для химического анализа, мы проверили полученные данные ИК-спектроскопическим методом. Он дает возможность идентифицировать функциональные группы, которые составляют основную структуру гуминовых кислот и позволяют отличить их от других классов соединений. Из рис. 2 видно, что выделенные гуминовые кислоты имеют одинаковую молекулярную структуру, а именно содержание ароматических структур, которые связаны с алкильными фрагментами и кислородсодержащими функциональными группами.

На обоих ИК-спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения, характерные для ГК, и имеют интенсивные полосы поглощения при частотах:

3500...3300 см^{-1} – гидроксилсодержащие соединения; 2920 см^{-1} , 1460...1440 см^{-1} , 700...900 см^{-1} – валентные колебания $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ групп боковых цепей, длинные метиленовые цепочки; 2860 см^{-1} в данной области наблюдаются полосы, связанные с метильными группами; 1725...1700 см^{-1} полоса свойственна для валентных колебаний карбонилсодержащих соедине-

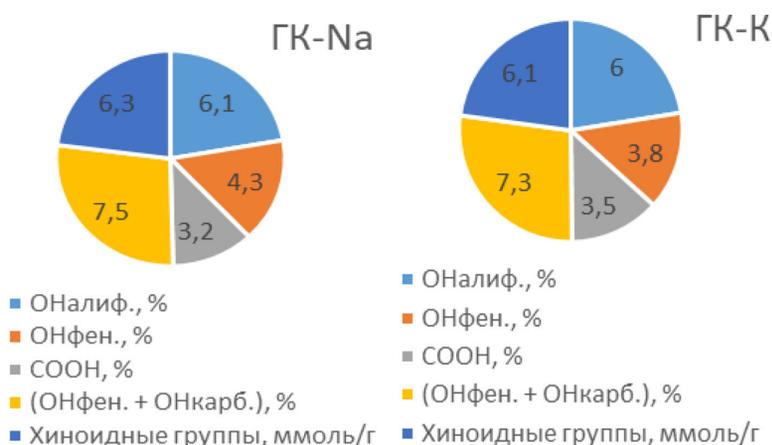


Рис. 1. Содержание функциональных групп

Fig. 1. Content of functional groups

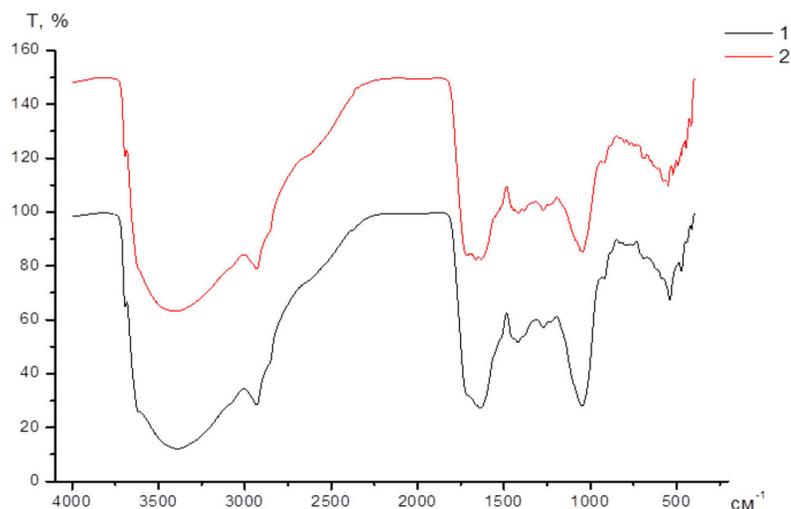


Рис. 2. ИК-спектры ГВ, выделенных из торфа: 1 – ГВ-На и 2 – ГВ-К

Fig. 2. IR spectra of HS isolated from peat: 1 – HS-Na and 2 – HS-K

ний, которая, в свою очередь, может быть представлена кетонами, альдегидами, карбоновыми кислотами; $1625...1610\text{ см}^{-1}$, $1510...1500\text{ см}^{-1}$, $1390...1400\text{ см}^{-1}$ область спектра обусловлена колебаниями углерод-углеродными (ароматические) и углерод-кислородными связями в ароматическом скелете и хинонах; область $1250...1225\text{ см}^{-1}$ относится в основном к валентным колебаниям -CO связям и деформационным колебаниям OH- связей; $1050...1150\text{ см}^{-1}$ дают колебания первичные, вторичные и третичные спирты, также в данной области дают сигналы валентные колебания гликозидные связи углеводов. Область $1000...600\text{ см}^{-1}$ характеризуется внеплоскостными деформационными колебаниями C-H в ароматическом кольце, которое имеет два и более незамещенных атомов водорода [23, 24].

В целом данные проведенного ИК-спектроскопического анализа показали, что полученные образцы гуминовых кислот имеют полифункциональную структуру ароматической природы. Другую немаловажную информацию о химическом составе гуминовых веществ дает изучение их элементного состава (табл. 1). Это исследование не только подтвердило данные ИК-спектроскопии об ароматическом характере исследуемых гуминовых препаратов, но и позволило оценить степень конденсированности и окисленности их макромолекул, о чем судили по атомным отношениям водорода к углероду и кислорода к углероду.

Таблица 1. Элементный состав образцов гуминовых кислот, выделенных из торфа

Table 1. Elemental composition of humic acid samples isolated from peat

Образец	Элементный состав, % на беззольную навеску				Атомные отношения		
	C	H	O	N	H/C	O/C	N/C
ГВ-На	32,3	3,4	62,1	2,0	0,10	1,92	0,06
ГВ-К	37,0	3,8	56,5	2,3	0,08	1,52	0,06

В частности, было установлено (табл. 1), что в элементный состав изучаемых образцов входят углерод, водород, кислород и азот, т.е. те химические элементы, которые образуют органическую часть молекулы. Из представленных в таблице данных следует, что соотношение водорода к углероду, характерное для этих образцов, было меньше единицы. Таким образом, полученные в элементном анализе результаты вновь подтвердили ароматическую структуру молекул гуминовых веществ, а также свидетельствовали о сильной разветвленности их боковых углеродных цепей и высокой степени замещения атомов водорода в ароматических кольцах. Что касается характерных для исследуемых соединений атомных отношений кислорода к углероду, то они указывают на заметное содержание кислородсодержащих групп в молекулах. В то же время атомные отношения азота к углероду, отвечающие препаратам, имели низкие значения, что, по мнению некоторых авторов [25], может говорить об уменьшении роли атомов углерода в построении молекулы гуминовых веществ по сравнению с атомами водорода, кислорода и азота.

Одной из важных характеристик сорбционных материалов, рассматриваемых в качестве эффективных детоксикантов, является величина полной обменной ёмкости, которую мы оценивали в статических условиях полного или частичного замещения подвижных ионов твёрдой фазы ионами из раствора. Таким образом, она представляла собой количество реакционноспособных групп, которые входят в химическую структуру ионита и сообщают материалу сорбционные свойства. Согласно результатам исследования, полученные образцы ГК-На и ГК-К относятся к слабокислотным катионитам. Так, сравнение обменной ёмкости образцов гуминатов и некоторых других материалов, известных своими высокими сорбционными свойствами, продемонстрировало, что гуминовые вещества характеризуются значительной ионообменной способностью и превышают практически в два раза соответствующий показатель для полифепана (рис. 3). Это сопоставление представляется нам уместным, поскольку полифепан изготовлен на основе очищенного гидролизного лигнина и поэтому по функциональному составу схож с гуминовыми веществами. Безусловно, хорошая обменная ёмкость исследуемых гуминовых веществ объясняется наличием в их молекулах функциональных групп, способных принимать участие в реакциях комплексообразования и ионного обмена.

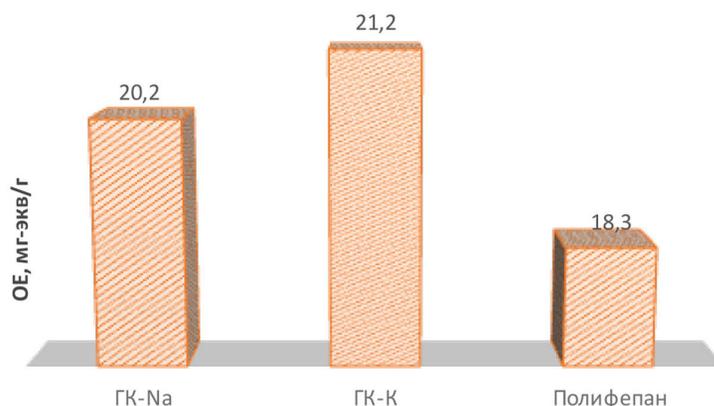


Рис. 3. Обменная ёмкость (ОЕ) образцов в сравнении с полифепаном

Fig. 3. Exchange capacity (EC) of samples in comparison with polyphene

За счет разнообразного функционального состава и обменной активности функциональных групп гуминовые кислоты должны проявлять высокую сорбционную способность по отношению к естественным радиоактивным элементам, в частности к природным изотопам урана, радия и тория. Как и многие другие токсиканты, при загрязнении почвы естественные радионуклиды способны концентрироваться в пищевых цепях, вступать в биологический круговорот «почва – вода – растения» и вызывать серьезные экологические последствия [26]. Также известно, что почвенное органическое вещество, торфяная толща болот и такая их компонента, как нерастворимые в воде гуминовые кислоты могут выступать как геохимический барьер для радионуклидов. Его природа будет зависеть от лежащих в основе физико-химических процессов и может различаться – окислительно-восстановительный, сорбционный и др. На предыдущих этапах нашего исследования мы уже выявили, что гуминовые кислоты имеют хороший потенциал для участия как в ионообменных, так и в окислительно-восстановительных химических взаимодействиях. На эффективность барьеров на пути распространения радионуклидов в природе и на сорбцию в условиях модельных экспериментов влияет форма нахождения радионуклидов в растворах, которая обусловлена химическими свойствами самих радиоактивных элементов. Так, за иммобилизацию урана и тория в природных твердых фазах ответственны процессы ионного обмена, комплексообразования, гидролиза и окисления–восстановления. Для радия наиболее важными считаются ионообмен и соосаждение с ионами щелочноземельных элементов и гидроксидами железа. К комплексообразованию и реакциям окисления-восстановления он не склонен. Таким образом, особенности закрепления на природных материалах связаны со свойствами радионуклидов как гидролизующихся элементов, комплексообразователей, ультрамикро- и микрокомпонентов, а также с многообразием в почвенном растворе их физико-химических форм, в том числе отличающихся валентными состояниями. Все это определяет межфазное распределение урана, радия и тория, соотношение их форм нахождения в твердой фазе, время установления сорбционного равновесия и другие показатели.

Для подтверждения не только самой возможности, но и выявления специфики закрепления растворимых форм нахождения естественных радиоактивных элементов выделенными гуминовыми препаратами они были сначала приведены в контакт с растворами нитратов урана, радия и тория, а затем, после отделения твердой и жидкой фаз центрифугированием и фильтрованием декантацией, подвергнуты обратной процедуре – десорбции последовательно дистиллированной водой, 1 М растворами ацетата аммония и соляной кислоты (табл. 2).

По результатам сорбционного эксперимента можно заключить, что исследуемые образцы гуминовых веществ характеризуются заметной поглотительной способностью в отношении природных радионуклидов урана, радия и тория. В целом было сорбировано от 45 до 74 % от их количества в исходных растворах. Наибольшей сорбируемостью при суточном контакте и комнатной температуре отличался уран. При этом средняя степень его извлечения хоть и была высокой (около 67 %), но существенно отличалась для натриевого ГК-Na и калиевого ГК-K гуминовокислых препаратов. Совсем немного уступал урану торий.

Его средний показатель сорбции был чуть меньше, но более стабилен в сравнительном аспекте между двумя разными солями гуминатов. Заметно меньше этих двух радиоактивных элементов поглощался радий, среднее значение сорбции которого исследуемыми гуминовыми

Таблица 2. Сорбция – десорбция урана, радия-226 и тория образцами гуминовых кислот

Table 2. Sorption and desorption of uranium, radium-226 and thorium by samples of humic acids

Образец	Сорбировано, % от введенного	Десорбировано, % от поглощенного			Фиксировано, % от введенного
		Водорастворимая форма	Обменная форма (1 н $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)	Кислоторастворимая форма (1 н HCl)	
уран					
ГК-Na	60,89	4,09	4,79	20,95	31,06
ГК-K	73,76	5,13	4,68	18,44	45,51
радий					
ГК-Na	45,28	2,08	3,09	21,78	18,33
ГК-K	51,84	1,77	3,33	20,80	25,91
торий					
ГК-Na	66,83	6,88	21,81	14,94	23,20
ГК-K	64,69	12,72	42,06	8,52	1,39

веществами составило 48,5 %. Основная часть этого содержания (до 21,8 %) довольно трудно десорбировалась из гуминовых препаратов, в вытяжки дистиллированной водой и ацетатом аммония переходило суммарно чуть более 5 % радиоактивного элемента. Для урана и тория этот показатель повышался до 8–9,8 % и 29–55 % соответственно.

Таким образом, различия полноты сорбции исследуемых элементов гуминатами находятся в обратной связи со способностью радионуклидов к ионообменному взаимодействию, которое, как мы уже упоминали, для радия играет первостепенную роль в процессах сорбции. Из сказанного следует, что поглощение исследуемых радионуклидов гуминатами реализуется не только по механизму ионообмена, свойственному радию и, как правило, обратимому, но и по иным путям, более характерным для урана и тория. Для тория, по-видимому, это поглощение из исходного раствора его гидролизованых форм нахождения. Это согласуется не только с данными об их преобладании в слабокислых (рН 4) растворах солей тория, но и с выявленными закономерностями форм его закрепления на гуминатах натрия и калия. Так, нами показано, что наличие ионов калия в составе гуминатов (а значит, и в дисперсионной среде коллоидов тория, контактирующих с ними) сильно ослабляет прочность поглощения радиоактивного элемента. Известно [27], что более крупные однозарядные катионы (радиус K^+ равен 0,152, а Na^+ – 0,097 нм) [28], входя в структуру коллоидных частиц, больше повышают их устойчивость. Полагаем, что это и препятствует процессам прочного поглощения сорбентами гидролизованного тория и одновременно увеличивает долю его слабосвязанных форм нахождения, экстрагируемых из гумината калия дистиллированной водой и ацетатом аммония.

В целом в нахождениях, зафиксированных в структуре гуминатов, в условиях эксперимента находилось до 45,5 % содержания радионуклидов. Наибольшие показатели прочного поглощения наблюдали для урана. Сравнительно высокую долю урана, зафиксированного гуминатами натрия и калия в условиях эксперимента, мы связываем с протеканием процессов его восстановления исследуемыми сорбентами, в то время как кислоторастворимую фракцию

радиоактивного элемента ассоциируем с ионообменным поглощением уранила и его гидролизированных катионных форм. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработки на основе торфа сорбентов для изотопов радиоактивных металлов.

Проведенное исследование физико-химических характеристик гуминовых кислот, выделенных из низинного торфа месторождения в Сыктывдинском районе Республики Коми, показало, что их молекулы содержат в своем составе большое количество реакционноспособных групп, которые могут участвовать в процессах сорбции токсичных веществ. Это подтверждено данными функционального, ИК-спектроскопического и элементного анализов, которые установили ароматический характер исследуемых препаратов, сильную разветвленность боковых цепей молекул и высокую степень конденсированности и окисленности их макромолекул. В работе установлено, что гуминовокислые вещества имеют показатели обменной емкости, кратно превышающие соответствующие характеристики известных сорбентов на растительной основе и позволяющие отнести исследуемые материалы к слабокислотным катионитам.

Данные по степени извлечения таких токсикантов, как естественные радиоактивные элементы уран, радий и торий исследованными гуминовыми препаратами демонстрируют их высокий потенциал в процессах ремедиации почв. Из исходных растворов было сорбировано до 74 % общего содержания токсикантов. Значительная часть поглощенных радиоактивных элементов (до 21,8 %) десорбировалась из гуминовых препаратов только сильнокислыми растворами десорбентов, заметное количество (до 45,5 %) было зафиксировано в структуре гуминатов. В легкодесорбируемых формах нахождения обнаруживалось суммарно до 10 % урана и радия, что существенно ниже соответствующих показателей тория (до 55 %), образующего в слабокислых условиях коллоидные гидролизированные физико-химические формы нахождения с различным составом и зарядом частиц. В целом результаты десорбции урана, радия и тория подтверждают способность гуминовых веществ к ионообменной обратимой сорбции поллютантов и к их необратимому поглощению из почв. Как правило, более высокая доля последнего наблюдается для натриевой формы гумината, что указывает на возможность её применения в качестве универсального геохимического барьера на пути миграции различных химических элементов, для которых свойственны разные по типу химические взаимодействия. Полученные данные являются основанием для дальнейшего исследования свойств гуминовокислых соединений как детоксикантов, обладающих при применении в процессе рекультивации почв такими преимуществами, как экологичность и доступность сырьевой базы, а также долговременный характер локализации загрязнений.

Список литературы / References

[1] Сосновская Н.Г., Бородкина В.А. Сорбционная способность гуминовых кислот по отношению к ионам тяжелых металлов. *Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета* 2012, 1(1), 104–107. [Sosnovskaya N.G., Borodkina V.A. Sorption capacity of humic acids in relation to heavy metal ions. *Collection of scientific papers of Angarsk State Technical University* 2012, 1(1), 104–107. (In Russ.)]

[2] Радомская В.И., Павлова Л.М., Носкова Л.П., Котельников В.Ю. и др. Сорбционные свойства торфа и гуминовых кислот по отношению к благородным металлам. *Химия расти-*

тельно сырьё 2014, 3, 279–288. [Radomskaya V. I., Pavlova L. M., Noskova L. P., Kotelnikov V. Yu. et al. Sorption properties of peat and humic acids in relation to noble metals. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2014, 3, 279–288. DOI: 10.14258/jcprm.1403279]

[3] Варшал Г. М., Велиханова Т. К., Корочанцев А. В., Тобелко К. И., Галузинская А. Х., Ахманова М. В. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества пород по отношению к благородным металлам с его структурой. *Геохимия* 1995, 8, 1191–1198. [Varshal G. M., Velikhanova T. K., Korochantsev A. V., Tobelko K. I., Galuzinskaya A. Kh., Akhmanova M. V. On relation of sorption capacity of carbonaceous matter of rocks in relation to noble metals with its structure. *Geochemistry* 1995, 8, 1191–1198. (In Russ.)]

[4] Носкова Л. П. Гуминовые вещества бурого угля Сергеевского месторождения. *Химия в интересах устойчивого развития* 2009, 17, 61–65. [Noskova L. P. Humic substances of brown coal of Sergeevskoe deposit. *Chemistry for sustainable development* 2009, 17, 61–65. (In Russ.)]

[5] Недобух Т. А., Захарова Т. С., Воронина А. В., Кутергин А. С., Семенищев В. С. Исследование сорбционного поведения радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в почвенно-поглощающем комплексе. *Сорбционные и хроматографические процессы* 2022, 22(4), 473–484. [Nedobukh T. A., Zakharova T. S., Voronina A. V., Kutergin A. S., Semenischev V. S. Study of sorption behavior of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides in soil-absorbing complex. *Sorption and Chromatographic Processes* 2022, 22(4), 473–484. DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10602]

[6] Волков И. В., Поляков Е. В. Взаимодействие гуминовых кислот с микроэлементами/радионуклидами в сорбционных системах. *Радиохимия* 2020, 62(2), 93–113. [Volkov I. V., Polyakov E. V. Interaction of humic acids with trace elements/radionuclides in sorption systems. *Radiochemistry* 2020, 62(2), 93–113. DOI: 10.31857/S 003383112002001X]

[7] Платонов В. В., Калмыков С. Н., Писляк В. Г., Тананаев И. Г. Использование гуминосодержащих материалов для решения радиоэкологических проблем. *Вестник Дальневосточного отделения РАН* 2016, 3, 72–79. [Platonov V. V., Kalmykov S. N., Pislyak V. G., Tananaev I. G. Use of humic-containing materials to solve radioecological problems. *Bulletin of the Far Eastern Branch of RAS* 2016, 3, 72–79. (In Russ.)]

[8] Спринчак Д. В. К вопросу о детоксикации рапса гуминовыми препаратами. *Сб. матер. II Международной научно-практической конференции: Пища. Экология. Качество*. Новосибирск, 2002. 351–352. [Sprinchak D. V. On the issue of rapeseed detoxification by humic preparations. *Proceedings II International Scientific-Practical Conference: Food. Ecology. Quality*. Novosibirsk, 2002. 351–352. (In Russ.)]

[9] Аввакумова Н. П. Гуминовые вещества – фактор защиты биосистем от экотоксикантов. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук* 2009, 11(1), 197–201. [Avvakumova N. P. Humic substances – a factor of biosystems protection from ecotoxicants. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences* 2009, 11(1), 197–201. (In Russ.)]

[10] Буряк А. К. Определение приоритетных экотоксикантов органической и минеральной природы в пелоидах Самарского региона. *Сборник научных трудов «Гуминовые вещества в биосфере»*. Москва: Изд. МГУ, 2004, 149–153. [Buryak A. K. Determination of priority ecotoxicants of organic and mineral nature in peloids of Samara region. *Collection of scientific papers “Humic substances in biosphere”*. Moscow: Moscow State University Publ., 2004, 149–153. (In Russ.)]

- [11] Аввакумова Н. П. Гуминовые кислоты как перспективная матрица для введения в организм металлов-биогенов. *Материалы II Всероссийского съезда фармацевтических работников*. Сочи, 2005, 90–92. [Avvakumova N. P. Humic acids as a promising matrix for the introduction of metal-biogens. *Proceedings of the II All-Russian Congress of pharmaceutical workers*. Sochi, 2005, 90–92. (In Russ.)]
- [12] Милановский Е. Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: Геос., 2009, 186 [Milanovsky E. Yu. Humus substances of soils as natural hydrophobic-hydrophilic compounds. Moscow, Geos. Publ., 2009, 186 (In Russ.)]
- [13] Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990, 325 [Orlov D. S. Humic acids of soils and the general theory of humification. Moscow: Moscow State University Publ., 1990, 325 (In Russ.)]
- [14] Шигабаева Г. Н. Элементный и фракционный состав гуминовых веществ донных отложений озер таежной зоны Тюменской области. *Известия МГТУ «МАМИ»* 2014, 3(4), 11–15. [Shigabaeva G. N. Elemental and fractional composition of humic substances of bottom sediments of lakes in the taiga zone of the Tyumen region. *Proceedings of MSTU “MAMI”* 2014, 3(4), 11–15. (In Russ.)]
- [15] Губен В. Методы органической химии. Методы анализа. М.: Химия, 1967, 2, 329 [Guben V. Methods of organic chemistry. Methods of analysis. Moscow, Khimiya Publ., 1967, 2, 329 (In Russ.)]
- [16] Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига.: Зинатне, 1987, 230 [Zakis G. F. Functional analysis of lignins and their derivatives. Riga, Zinatne Publ., 1987, 230 (In Russ.)]
- [17] Дмитриева Е. Д., Сяндюкова К. В., Акатова Е. В. и др. Биологическая активность гуминовых веществ сапропеля реки Упы Тульской области. *Химия растительного сырья* 2017, 1, 137–144. [Dmitrieva E. D., Syundukova K. V., Akatova E. V. et al. Biological activity of humic substances of the sapropel of the river Upa, Tula region. *Chemistry of plant raw materials* 2017, 1, 137–144. DOI: 10.14258/jcprgm2017011418]
- [18] Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. Под ред. А. Л. Мальцева. М.: Мир, 1982, 365 [Smith A. Applied infrared spectroscopy. Fundamentals, Technique, and Analytical Application. Ed. by A. L. Maltsev. Moscow: Mir, 1982, 365 (In Russ.)]
- [19] Олышанова К. М., Потапова В. Н., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Руководство по ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. М.: Химия, 1965, 200 [Olshanova K. M., Potapova V. N., Kopylova V. D., Morozova N. M. Manual on ion-exchange distribution and sedimentation chromatography. Moscow, Khimiya Publ., 1965, 200 (In Russ.)]
- [20] Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрация следов элементов. М.: Наука, 1988, 268 [Kuzmin N. M., Zolotov Yu. A. Concentration of trace elements. Moscow, Nauka Publ., 1988, 268 (In Russ.)]
- [21] Орлов Д. С. Химия почв. М.: МГУ, 1992, 259 [Orlov D. S. Chemistry of Soils. Moscow, Moscow State University Publ., 1992, 259 (In Russ.)]
- [22] Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ / В кн. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993, 16–27 [Orlov D. S. Properties and functions of humic substances. In the book *Humic substances in the biosphere*. Moscow, Nauka Publ., 1993, 16–27 (In Russ.)]

[23] Броварова О.В. *Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров*: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2006, 156 [Brovarova O.V. *Preparation and study of the properties of sorption materials based on plant biopolymers*: Cand. Chem. Sci. Diss. Syktyvkar, 2006, 156 (In Russ.)]

[24] Рогова Т.В., Сюдюкова К.В., Переломов Л.В. и др. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей. *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки* 2013, 2(1), 243–280 [Rogova T.V., Syundukova K.V., Perelomov L.V. et al. Physico-chemical characteristics and sorption properties of humic substances of brown coals. *Proceedings of Tula State University. Natural Sciences* 2013, 2(1), 243–280 (In Russ.)]

[25] Шигабаева Г.Н. Элементный состав и содержание функциональных групп гуминовых веществ почв и торфов различного происхождения. *Вестник Тюменского государственного университета. Экология* 2014, 12, 45–53 [Shigabaeva G.N. Elemental composition and content of functional groups of humic substances of soils and peats of different origin. *Vestnik of Tyumen State University. Ecology* 2014, 12, 45–53 (In Russ.)]

[26] Лебедев С.В., Гречкина В.В., Бикташева Ф.Х. Влияние радионуклидов металлов на систему «почва-вода-растения» в Оренбургской области. *Экология* 2019, 4, 5–9 [Lebedev S.V., Grechkina V.V., Biktasheva F. Kh. Impact of metal radionuclides on the system “soil-water-plants” in the Orenburg region. *Ecology* 2019, 4, 5–9. DOI: 10.24411/1728–323X-2019–14005]

[27] Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амилена Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004, 445 [Shchukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. Colloidal chemistry. Moscow: Publ., House of Moscow university, 2004, 445 (In Russ.)]

[28] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Rugram, 2012, 440 [Lurie Yu. Yu. Handbook of analytical chemistry. M.: Rugram, 2012, 440 (In Russ.)]