

Торф и продукты его переработки

УДК 662.73; 631.86

БОРИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© Т.А. Яркова

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, пр. Вернадского, 86, Москва, 119571 (Россия), e-mail: yarkova@mirea.ru

Гуминовые кислоты различного происхождения возможно подвергать целенаправленному изменению структуры. Наличие активных функциональных групп позволяет получать на основе этих природных соединений препараты, содержащие элементы, изначально отсутствующие в природных гуминовых кислотах, например, борированные. В работе показана принципиальная возможность получения борсодержащих гуминовых препаратов. Установлено, что гуминовые кислоты торфяного и буроугольного происхождения подвергаются борированию по-разному: содержание бора в модифицированных буроугольных препаратах на 15-30% выше, чем в торфяных, что согласуется с количеством кислородсодержащих реакционноспособных групп, определенных групповым функциональным анализом в исходных гуминовых кислотах. Определено, что борирование в течение четырех часов приводит к гуминовым препаратам, содержащим 0.8–0.96 мас.% бора. Исследован процесс гидролиза борсодержащих гуминовых препаратов. Установлена их способность пролонгированно выделять борную кислоту в почве в процессе гидролиза. Проведены вегетационные испытания полученных гуминовых препаратов. Выявлена способность модифицированного торфяного гуминового препарата увеличивать массу наземной и корневой частей растений в 1.5–2 раза, а буроугольного – увеличивать количество бутонов в 2 раза по сравнению с исходными гуминовыми кислотами, а также их механическими смесями с борной кислотой.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, торф, бор, гидролиз, биологическая активность.

Введение

Гуминовые кислоты по химическому строению представляют собой природные высокомолекулярные соединения, состоящие из неидентичных по своему составу частиц, отличающихся молекулярной массой, структурой макромолекул и их связанных нековалентными связями совокупностей (ассоциатов), морфологией и составом функциональных групп [1, 2]. Гуминовые кислоты образуются в природе в процессе гумусообразования – разложения отмерших растительных и животных организмов под действием анаэробной и влажной среды, бактерий и микробов [3]. Экспериментально установлено, что гуминовые кислоты составляют от 20 до 70 мас.% органической массы торфа в зависимости от типа торфа (увеличивается при переходе от верхового к низинному) и его принадлежности к определенной группе (наиболее высокое содержание гуминовых у торфов древесных групп) [4, 5]. Еще более широк интервал содержания гуминовых кислот в углях, зависит он как от природы углей, так и от степени их окисленности. В максимальном количестве гуминовые кислоты (83 мас.%) содержатся в глубокоокисленных бурых и выветрившихся углях [5]. Содержание гуминовых кислот в почвах составляет от 1 до 12 мас.%, наибольшее содержание имеют черноземные почвы, наименьшее – подзолистые [6]. В современной единой структурно-химической классификации горючих ископаемых гуминовые кислоты являются наиболее химически зрелой, конденсированной групповой составляющей каустобиолитов и почвы [2].

По своей растворимости в растворителях различной природы гуминовые вещества делятся на водорастворимые фульвокислоты, растворимые в этаноле и ацетоне гиматомелановые кислоты и растворимые только в щелочи гумусовые кислоты. Нерастворимый осадок получил название гумина, он считается нейтральным продуктом дальнейшего усложнения гуминовых кислот и битумов [7, 8].

Яркова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Н.А. Преображенского, e-mail: yarkova@mirea.ru, tat772003@list.ru

Состав и свойства гуминовых кислот меняются в зависимости от их источника. Даже в препаратах, полученных из одного источника (одного

типа почв, торфа, угля), они неоднородны, полидисперсны и представлены большим набором сходных по строению, но неодинаковых молекул [3]. Информация о химическом составе и строении гуминовых кислот формируется на основе данных элементного, количественного функционального, структурно-группового и эмиссионного спектрального анализа, криоскопии, ИК-, УФ-, ^1H и ^{13}C ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, различных видов хроматографии, хроматомасс-спектрометрии [3, 5, 9], расчетных методов [10].

Уникальными являются свойства гуминовых кислот, обуславливающими их применение в сельском хозяйстве, технике, медицине, животноводстве, птицеводстве [11]. Именно гуминовые кислоты представляют собой тот ценный комплекс, благодаря которому продукты анаэробного разложения живых организмов проявляют высокую биологическую активность, используются в качестве стимуляторов роста растений, органических удобрений [12–14]. Экологическая обстановка, сложившаяся в мире, расширение набора различных заболеваний, необходимость производства экологически чистой сельскохозяйственной продукции привели к резкому увеличению интереса к гуминовым кислотам и их производству [15]. Уже не вызывает сомнения целесообразность использования для нужд сельского хозяйства именно их: вещества органического происхождения благотворно влияют на экологию, могут стать основой «органического» земледелия, предотвращают избыточное внесение минеральных удобрений. Как известно, актуальным на сегодняшний день является вопрос прижизненного формирования пищевых свойств сельскохозяйственной продукции. Гуминовые удобрения и стимуляторы роста могут способствовать этому – с их помощью можно улучшать структуру почвы, обогащать ее определенными макро- и микроэлементами. С этой целью химиками-исследователями успешно проводится химическая модификация гуминовых кислот различного происхождения [16–20]. Введение недостающих микроэлементов является способом повышения эффективности природных органических соединений, усиления направленного биологического воздействия, формирования потребительских свойств готовой плодоовощной продукции.

Основная часть

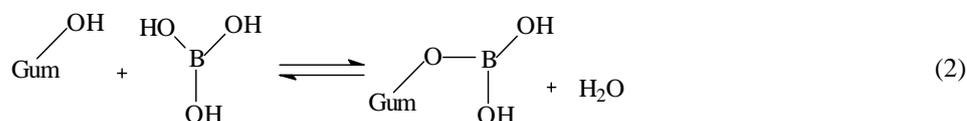
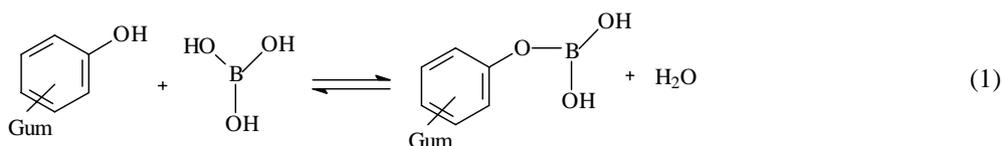
Целью данной работы является исследование возможности химического введения атомов бора в структуру макромолекул гуминовых кислот различного происхождения, последующее исследование полученных препаратов на способность к гидролитическому расщеплению и биологическую активность.

Бор (В) представляет собой второй по важности микроэлемент в питании растений после цинка. Он необходим для процессов вегетации и размножения растений, так как участвует в транспортировке дисахаридов из почвы к плодам и листьям, синтезе клеточных мембран, активизирует деятельность ферментов, влияет на интенсивность фотосинтеза, накопление белка, ускоряет процессы деления растительных клеток. Благодаря бору улучшаются синтез и передвижение углеводов из листьев к органам плодоношения и корням, он способствует лучшему использованию кальция в процессах обмена веществ в растениях [21]. Желание обогатить гуминовые кислоты микроэлементом бор привело к разработке способов модификации торфяных гуминовых кислот борированием.

Обычно бор вносят в почву в виде добавок ортоборной кислоты к удобрениям, но она хорошо растворима в воде и легко вымывается из почвы. Важно, что при внесении борных удобрений непосредственно в почву они быстро вымываются водой и не подлежат полному усваиванию растениями. Для пролонгированной подкормки желательна постоянная отдача его в процессе, например, гидролиза борорганических эфиров или внесение его в виде борсодержащих комплексов.

Особой группой эфиров борной кислоты являются ее внутрикислотные эфиры, содержащие гетероциклические системы с четырехвалентным тетраэдрически координированным гетероатомом бора. Часто они самопроизвольно образуются при внесении борной кислоты в растворы гидроксилсодержащих органических соединений. Эфиры борной кислоты легко гидролизуются, причем склонность к гидролизу у триалкилборатов выше, чем у триарилборатов.

Гуминовые кислоты характеризуются наличием значительного количества гидроксильных групп, связанных с алкильными и арильными фрагментами, способными образовывать эфиры с борной кислотой. Учитывая высокую степень ароматичности исследуемых образцов гуминовых кислот и наличие в них фенольных гидроксильных групп, химические процессы, протекающие при образовании эфиров борной кислоты, можно описать следующими схемами реакций:



где Gum – остаток молекулярной структуры гуминовых кислот.

Схемы химических взаимодействий приведены на основании литературных данных образования триэтилборатов [21].

Таким образом, борная кислота способна вступать во взаимодействие с функциональными группами природных гуминовых соединений.

Описание эксперимента

Для проведения химической модификации были выбраны два образца гуминовых кислот: ГК-1 – выделенные из торфа низинного типа Бежецкого района (Тверская область) и ГК-2 – из бурого угля Подмосковного бассейна Кимовского разреза (Тульская область). Следует отметить, что бурые угли, которые добывались в Тульской области, являются высокозольными (от 25 до 40% золы), сернистыми (серы от 2 до 6%), содержат много воды (30 до 35%), следовательно, не отличаются хорошими потребительскими характеристиками и могут быть использованы только в качестве сырья для дальнейшей переработки, но не для топливных целей. Выделение гуминовых кислот проводили трехкратной обработкой каустобиолитов, измельченных до воздушно-сухого состояния, раствором щелочи (150 мл 1% раствора гидроксида натрия на 1 г навески). Образовавшиеся гуматы натрия подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты (примерно 20 мл кислоты на 1 л гуматов) до сильно кислой среды на универсальную индикаторную бумагу. Выпавший осадок гуминовых кислот отфильтровывали, тщательно отмывали дистиллированной водой, сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60–65 °С до постоянной массы.

Основные характеристики исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Модификацию торфяных гуминовых кислот борной кислотой проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником. Торфяные или буроугольные гуминовые кислоты (1.0 г) и навеску борной кислоты (массовая доля основного вещества не менее 99.9%) в количестве 0.1 г загружали в лабораторный реактор. В качестве растворителя применяли этанол (маркировка «химически чистый») в количестве 20 мл. Следует заметить, что, согласно литературным данным, растворимость борной кислоты в этиловом спирте примерно в 3 раза выше, чем в воде [22]. В ходе процесса реакцию массу постоянно интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура процесса составляла 40 °С. Время взаимодействия варьировали от 30 мин до 4 ч. По окончании процесса модифицированные гуминовые кислоты отфильтровывали, осторожно промывали спиртом и сушили до постоянной массы.

Количественное определение содержания бора в модифицированных гуминовых препаратах весьма затруднено из-за тугоплавкости, нерастворимости в воде и темного окрашивания гуминовых кислот. Поэтому определение бора проводили косвенным способом – полученные препараты подвергали полному гидролизу в течение 24 ч, бор определяли в водной фазе потенциометрическим методом по ГОСТ 14021.1-78 (действующий). Метод основан на свойстве слабopодвергающей диссоциации в водном растворе борной кислоты образовывать с многоатомными спиртами (маннитом, глицерином) комплексные соединения, которые значительно сильнее диссоциируют, поэтому могут титроваться гидроксидом натрия. Результаты потенциометрического определения бора приведены в таблице 2.

Для тестирования полученных борсодержащих гуминовых препаратов качестве стимуляторов роста растений и источников микроэлемента бора было исследовано их влияние на онтогенез скороспелых огурцов сорта «Конкурент». Этот хорошо известный сорт выращивается на территории Российской Федерации

с 1980 года. Поскольку бор является важнейшим микроэлементом для формирования урожая, под его влиянием у растений быстрее образуется белок и крахмал, он усиливает прорастание пыльцы, увеличивает число цветков, завязей, семян, ускоряет развитие наземной части растений, то недостаточным было бы определить только всхожесть семян. Наибольшую потребность в борных подкормках растения испытывают перед бутонизацией и в период активного формирования урожая.

Методика определения заключалась в проращивании в чашках Петри, на дно которых помещалась двойная прокладка фильтровальной бумаги, смоченной 10 мл исследуемого раствора, десяти семян огурцов, предварительно замоченных в слабом растворе перманганата калия. Концентрация испытуемых натриевых солей гуминовых препаратов составляла 0.001% масс. В контрольной чашке фильтровальная бумага смачивалась таким же объемом дистиллированной воды. Чашки Петри выдерживались 3 суток при температуре 29–30 °С, после чего 6 суток на свету при комнатной температуре. Проростки высаживались в горшки, в грунт вносился 1 г торфа, гуминовых кислот или модифицированных гуминовых препаратов. Результаты оценивались по истечении 30 дней по количеству бутонов, массе наземной части и корневой системы растений. В диаграмме на рисунке 2 приведены средние результаты серий из пяти экспериментов.

Обсуждение результатов

Данные таблицы 1 демонстрируют сходность взятых к модификации образцов гуминовых кислот: несмотря на некоторые отличия в элементном составе, исходные торфяные и буроугольные ГК близки по значениям ароматичности, содержанию кратных связей (ИЧ – йодное число) в структуре, качественному и количественному содержанию функциональных групп.

Буроугольные гуминовые кислоты имеют более высокое содержание углерода, содержание водорода и кислорода ниже, чем в торфяных гуминовых кислотах, что объясняется более высокой степенью метаморфизма исходного органического материала в буроугольной стадии образования каустобиолитов по сравнению с торфяной. В буроугольных кислотах содержание фенольных гидроксиллов (ФГ) на 20%, а карбоксильных групп (КрГ) на 38% выше, чем в торфяных. Учитывая обратную зависимость по общему содержанию кислорода в элементном составе, можно предположить, что в торфяных гуминовых кислотах значительная часть кислорода входит в состав реакционно способных хиноидных групп, а в буроугольных кислотах содержание этих групп невысокое.

На рисунке 1 представлены данные косвенного определения содержания бора в модифицированных гуминовых препаратах.

Анализ данных рисунка 1 позволяет отметить, что взаимодействие гуминовых кислот с борной кислотой в неводной среде протекает наиболее активно в первый час. Следует заметить, что реакционная система является гетерофазной, поэтому большую роль играет интенсивное перемешивание. Этим объясняется значительное время протекания процессов химической модификации, что согласуется с литературными данными. С увеличением времени реакции от 1 ч до 4 ч бор внедряется в структуру гуминовых кислот уже не столь активно: так, для торфяного гуминового препарата увеличение содержания бора составляет 26%, для буроугольного – 12%. Также следует отметить, что для буроугольного гуминового препарата взаимодействие идет интенсивнее именно в первые 30–60 мин, далее прирост незначителен, а для торфяного гуминового препарата в течение четырех часов прирост содержания брома увеличивается равномернее. Объяснением этому факту служит строение исходных гуминовых кислот: буроугольные богаче фенольными гидроксильными группами, способными образовывать сложные эфиры с борной кислотой, имеют более конденсированную ароматическую структуру, общее содержание кислорода (в т.ч. в форме активных функциональных групп). Проявляя слабые амфотерные свойства, борная кислота, видимо, может взаимодействовать и с карбоксильными группами гуминовых кислот.

На следующем этапе работы исследовалась скорость гидролиза полученных модифицированных гуминовых препаратов, поскольку для нужд сельского хозяйства важна именно постепенная отдача бора препаратов во влажной среде, пролонгированное действие.

Известно, что связь В-О весьма устойчива к нагреванию и окислению, но легко гидролизует. Ослаблению или полному исключению гидролизности способствует создание стерических препятствий при помощи объемных заместителей у бора и кислорода, образование координационной связи атома бора с электронодонорной группой. Гидролиз модифицированного гуминового препарата проводился в режиме по-

стоянного перемешивания навески препарата в воде. Определение бора проводили методом титриметрического титрования по его способности образовывать комплексные соединения с многоатомным спиртом глицерином. Анализу на бор подвергалась водная фаза. Для исследования процесса гидролиза взят препарат, полученный при времени реакции 1 ч.

На рисунке 2 представлена зависимость содержания бора в гидролизате от времени гидролиза, которая показывает, что при исследуемой температуре 40 °С гидролиз протекает интенсивно и практически полностью в первые 4 ч.

Анализ данных, представленных на рисунке 3, показывает, что ростостимулирующие действие исходных гуминовых кислот значительно превосходит торф, который тоже используют в качестве органического удобрения, структурообразователя почвы и стимулятора роста. Еще более выраженным положительным эффектом на развитие растений обладают модифицированные бором гуминовые препараты. Замечено, что торфяной гуминовый препарат увеличивает массу наземной и корневой части растения в 1.5–2 раза по сравнению с торфом, а буроугольный значительно (практически в 2 раза) увеличивает количество цветков. Статистическая обработка результатов вегетационного эксперимента методом оценки существенных различий между вариантами опыта (табл. 2) показывает, что доверительные интервалы опытов по оценке стимулирующего действия на массу наземной части растений и количество бутонов не перекрываются, следовательно, введение борированных гуминовых ростостимуляторов оказывает существенное влияние на эти факторы.

Таблица 1. Характеристика гуминовых кислот, выделенных из торфа (ГК-1) и бурого угля (ГК-2)

Образец ГК	Элементный состав, мас.%					Степень ароматичности	Функциональные группы, мэкв/г		
	C	H	N	O	S		ИЧ	ФГ	КрГ
ГК-1	59.1	5.0	3.0	32.4	0.5	0.69	0.26	3.74	0.65
ГК-2	69.3	4.4	1.6	24.4	0.3	0.70	0.22	4.68	1.05

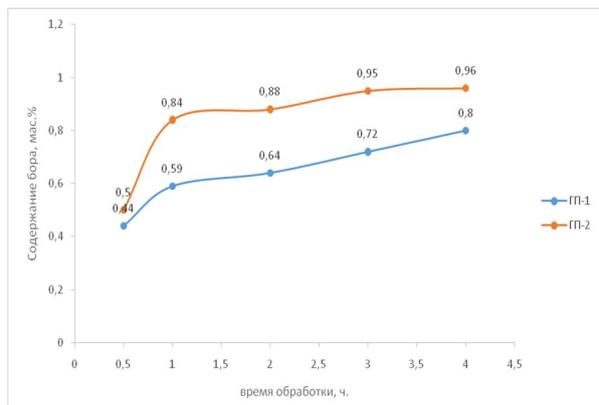


Рис. 1. Кривые накопления бора в гуминовых препаратах торфяном (ГП-1) и буроугольном (ГП-2)

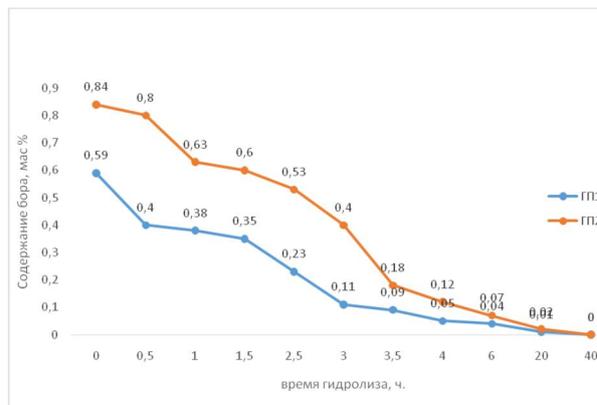


Рис. 2. Зависимость содержания бора в модифицированных торфяном (ГП-1) и буроугольном (ГП-2) гуминовых препаратах от времени гидролиза

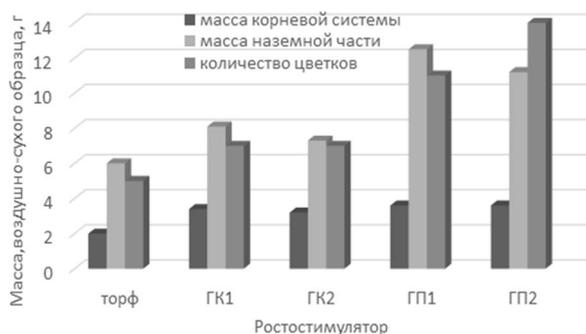


Рис. 3. Влияние биологически активной гуминовой добавки к почве на массу корневой системы, наземной части и количество цветков растений

Таблица 2. Статистическая обработка результатов вегетационного эксперимента

Стимулятор роста	Среднее значение выборки для показателя при $t=2.57$ при уровне значимости 0.05 (вероятность 95%)					
	Масса корневой системы, г		Масса наземной части, г		Количество цветков	
	Значение	Доверительный интервал	Значение	Доверительный интервал	Значение	Доверительный интервал
Торф	2.00	± 0.42	6.00	± 0.65	5	± 2
ГК-1	3.40	± 0.28	8.10	± 1.04	7	± 2
ГК-2	3.20	± 0.32	7.30	± 0.75	7	± 2
ГП-1	3.60	± 0.36	12.50	± 1.00	11	± 3
ГП-2	3.60	± 0.40	11.20	± 1.00	14	± 3

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлена возможность получения бромированных препаратов на основе гуминовых кислот различного происхождения (торфяных и буроугольных).

2. Модификацию с целью введения бора в гуминовые препараты можно осуществлять борной кислотой в неводной среде.

3. Полученные гуминовые препараты совмещают свойства стимуляторов роста растений и удобрений: они обогащают почву микроэлементом бором.

4. Борированные гуминовые кислоты способны подвергаться гидролизу, что и будет происходить в полевых условиях при внесении препаратов в качестве удобрения или ростостимулирующей добавки, обеспечивая поступление микроэлемента бор в течение всего периода вегетации растения.

5. Установлено, что модифицированные борированием гуминовые препараты оказывают существенное влияние на развитие наземной части растений и формирование бутонов скороспелых огурцов сорта «Конкурент».

Список литературы

1. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М., 1960. 328 с.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб., 2004. 248 с.
3. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. М., 2000. 316 с.
4. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.ра, 1978. 231 с.
5. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М., 1990. 287 с.
6. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992. 400 с.
7. Шеремет Л.С., Гусинцева А.В., Зайцева Т.Л., Парамон С.В. Углекислотный экстракт торфа. Химический состав, биологическая активность и перспективы использования // Химия твердого топлива. 1999. №6. С. 22–25.
8. Бамбалов Н.Н. Выделение компонентов при групповом анализе органического вещества торфа // Химия твердого топлива. 2020. №5. С. 21–50. DOI: 10.31857/S0023117720050023.
9. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. Среднестатистическая структурная модель гуминовых кислот торфяного происхождения // Химия твердого топлива. 2012. №5. С. 3–5.
10. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. Метод определения среднестатистических структурных показателей органических веществ различного состава // Химия твердого топлива. 2018. №2. С. 17–22. DOI: 10.7868/S0023117718020044.
11. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
12. Горвая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев, 1995. 304 с.
13. Безуглова О.С., Полиенко Е.А., Горовцов А.В. Гуминовые препараты как стимуляторы роста растений и микроорганизмов // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. №4 (60). С. 11–14.
14. Замятин С.А., Максимова Р.Б., Удалова Е.Ю. Оценка эффективности применения гуминового концентрата «Дар» при возделывании картофеля // Вестник Марийского государственного университета. Серия: Сельскохозяйственные науки. Экономические науки. 2019. Т. 5. №2 (18). С. 156–162. DOI: 10.30914/2411-9687-2019-5-2-156-162.
15. Степанов А.А., Шульга П.С., Госсе Д.Д., Смирнова М.Е. Применение природных гуматов для ремедиации загрязненных городских почв и стимулирования роста растений // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2018. №2. С. 30–34.
16. Лебедева Г.Ф., Яркова Т.А., Платонов В.В., Проскураков В.А., Чернышева Н.И. Гидробромирование – метод повышения биологической активности гуминовых препаратов // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №5. С. 870–872.
17. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. Бромирование гуминовых кислот различного происхождения // Химия твердого топлива. 2016. №2. С. 64–70. DOI: 10.7868/S0023117716020122.

18. Лукьянов Н.В., Сыроежко А.М., Славосhevская Н.В., Страхов В.М. Выделение и модификация гуминовых кислот из бурых углей Бриневского и Житковичского месторождений республики Беларусь // Кокс и химия. 2015. №12. С. 26–31.
19. Швыкин А.Ю., Чилачава К.Б., Бойкова О.И., Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М. Химическая модификация гуминовых кислот торфа природными и синтетическими регуляторами роста растений и биологическая активность полученных препаратов // Агрoхимия. 2017. №6. С. 45–51. DOI: 10.7868/S0002188117060059.
20. Яркова Т.А., Лебедева Г.Ф., Платонов В.В., Чернышева Н.И. Торфяные гуминовые кислоты как сырье для получения биостимуляторов // Успехи в химии и химической технологии. 2003. Т. 17. №2 (27). С. 115–121.
21. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Кн.1. Общие теоретические основы качественного анализа. М., 2001. 615 с.
22. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Л., 1983. 392 с.

Поступила в редакцию 18 января 2023 г.

После переработки 15 марта 2023 г.

Принята к публикации 17 марта 2023 г.

Для цитирования: Яркова Т.А. Борирование гуминовых кислот различного происхождения // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 407–414. DOI: 10.14258/jcprm.20230412301.

Yarkova T.A. BORATION OF HUMIC ACIDS OF VARIOUS ORIGIN

MIREA – Russian Technological University, pr. Vernadskogo, 86, Moscow, 119571 (Russia), e-mail: yarkova@mirea.ru

Humic acids of various origins can be subjected to targeted structural changes. The presence of active functional groups makes it possible to obtain preparations based on these natural compounds containing elements that are initially absent in natural humic acids, for example, borinated. The paper shows the fundamental possibility of obtaining boron-containing humic preparations. It has been established that humic acids of peat and brown coal origin are borated differently: the boron content in modified brown coal preparations is 15–30% higher than in peat preparations, which is consistent with the number of oxygen-containing functional groups. The process of hydrolysis of boron-containing humic preparations has been investigated. The ability of the modified peat humic preparation to increase the mass of the aboveground and root parts of plants by 1.5–2 times, and the brown coal – to increase the number of buds by 2 times compared with peat was revealed.

Keywords: humic acids, peat, boron, hydrolysis, biological activity.

References

1. Kukharenko T.A. *Khimiya i genezis iskopayemykh ugley*. [Chemistry and genesis of fossil coals]. Moscow, 1960, 328 p. (in Russ.).
2. Popov A.I. *Guminovyye veshchestva: svoystva, stroyeniye, obrazovaniye*. [Humic substances: properties, structure, formation]. St. Petersburg, 2004, 248 p. (in Russ.).
3. Rus'yanova N.D. *Uglekhimiya*. [Coal chemistry]. Moscow, 2000, 316 p. (in Russ.).
4. Rakovskiy V.Ye., Pigulevskaya L.V. *Khimiya i genezis torfa*. [Chemistry and genesis of peat]. Moscow, 1978, 231 p. (in Russ.).
5. Kamneva A.I., Platonov V.V. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii goryuchikh iskopayemykh*. [Theoretical foundations of chemical technology of fossil fuels]. Moscow, 1990, 287 p. (in Russ.).
6. Orlov D.S. *Khimiya pochv*. [Soil chemistry]. Moscow, 1992, 400 p. (in Russ.).
7. Sheremet L.S., Gusintseva A.V., Zaytseva T.L., Paramon S.V. *Khimiya tverdogo topliva*, 1999, no. 6, pp. 22–25. (in Russ.).
8. Bambalov N.N. *Khimiya tverdogo topliva*, 2020, no. 5, pp. 21–50. DOI: 10.31857/S0023117720050023. (in Russ.).
9. Yarkova T.A., Gyl'maliyev A.M. *Khimiya tverdogo topliva*, 2012, no. 5, pp. 3–5. (in Russ.).
10. Yarkova T.A., Gyl'maliyev A.M. *Khimiya tverdogo topliva*, 2018, no. 2, pp. 17–22. DOI: 10.7868/S0023117718020044. (in Russ.).
11. Orlov D.S. *Gumusovyye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii*. [Humic acids of soils and the general theory of humification]. Moscow, 1990, 325 p. (in Russ.).
12. Gorovaya A.I., Orlov D.S., Shcherbenko O.V. *Guminovyye veshchestva*. [Humic substances]. Kyiv, 1995, 304 p. (in Russ.).
13. Bezuglova O.S., Poliyenko Ye.A., Gorovtsov A.V. *Izvestiya Orenburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2016, no. 4 (60), pp. 11–14. (in Russ.).
14. Zamyatin S.A., Maksimova R.B., Udalova Ye.Yu. *Vestnik Mariyskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Sel'skokhozyaystvennyye nauki. Ekonomicheskkiye nauki*, 2019, vol. 5, no. 2 (18), pp. 156–162. DOI: 10.30914/2411-9687-2019-5-2-156-162. (in Russ.).
15. Stepanov A.A., Shul'ga P.S., Gosse D.D., Smirnova M.Ye. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 17: Pochvovedeniye*, 2018, no. 2, pp. 30–34. (in Russ.).
16. Lebedeva G.F., Yarkova T.A., Platonov V.V., Proskuryakov V.A., Chernysheva N.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2005, vol. 78, no. 5, pp. 870–872. (in Russ.).
17. Yarkova T.A., Gyl'maliyev A.M. *Khimiya tverdogo topliva*, 2016, no. 2, pp. 64–70. DOI: 10.7868/S0023117716020122. (in Russ.).
18. Luk'yanov N.V., Syroyezhko A.M., Slavoshevskaya N.V., Strakhov V.M. *Koks i khimiya*, 2015, no. 12, pp. 26–31. (in Russ.).
19. Shvykin A.Yu., Chilachava K.B., Boykova O.I., Perelomov L.V., Atroshchenko Yu.M. *Agrokhimiya*, 2017, no. 6, pp. 45–51. DOI: 10.7868/S0002188117060059. (in Russ.).
20. Yarkova T.A., Lebedeva G.F., Platonov V.V., Chernysheva N.I. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2003, vol. 17, no. 2 (27), pp. 115–121. (in Russ.).
21. Kharitonov Yu.Ya. *Analiticheskaya khimiya. Kn.1. Obshchiye teoreticheskiye osnovy kachestvennogo analiza*. [Analytical chemistry. Book 1. General theoretical foundations of qualitative analysis]. Moscow, 2001, 615 p. (in Russ.).
22. Yefimov A.I. *Svoystva neorganicheskikh soyedineniy*. [Properties of inorganic compounds]. Leningrad, 1983, 392 p. (in Russ.).

Received January 18, 2023

Revised March 15, 2023

Accepted March 17, 2023

For citing: Yarkova T.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 407–414. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230412301.