

Торф и продукты его переработки

УДК 631.417

ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫХ ВИДОВ ТОРФОВ

© *Л.И. Инишева*^{1*}, *Н.В. Юдина*², *И.В. Соколова*³, *Г.В. Ларина*⁴

¹Томский государственный педагогический университет, ул. Киевская, 60, Томск, 6341061 (Россия), e-mail: inisheva@mail

²Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634055 (Россия), e-mail: natal@ipc.tsc.ru,

³Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

⁴Горно-Алтайский государственный университет, ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, 649000 (Россия), e-mail: gal29977787@yandex.ru

Представлена сравнительная характеристика физико-химических свойств, состава и структурных параметров нативных гуминовых кислот (ГК) репрезентативных торфов Западной Сибири.

Выявлены некоторые отличия ГК торфов Западной Сибири от ГК иного происхождения. Так, по сравнению с торфами европейской территории определено повышенное содержание фенольных гидроксиллов и пониженное – карбоксильных групп. Проведенные исследования подтверждают влияние химического состава торфообразователей на молекулярную структуру продуктов их гумификации.

Ключевые слова: Западная Сибирь, болото, торф, гуминовые кислоты, характеристика.

Введение

Состав органического вещества торфов и в особенности их гуминовая составляющая представляют большой инновационный интерес для страны. В процессе исследований установлено, что гуминовые кислоты (ГК) обладают антиоксидантной, антигрибковой активностью, адаптогенными, противоопухолевыми, радиопротекторными, антимуtagenными свойствами. Таким образом, торф – это огромная ресурсная база для производства медицинских препаратов. Только в Западной Сибири ботаническая классификация включает 186 видов торфа, из них пластообразующими, т.е. формирующими протяженные торфяные горизонты относительно однородного состава, являются 76 видов торфа.

На территории Западной Сибири максимальная концентрация торфяных запасов наблюдается в ее центральной части. Болотные биогеоценозы на территории области представлены практически всеми типами. Таким образом, территория Томской области является представительной и охватывает подавляющее большинство видов торфа, характерных для западносибирского региона. В Томской области преобладающими

Инишева Лидия Ивановна – заведующая лабораторией, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, член-кор. РАСХН, e-mail: inisheva@mail.ru

Юдина Наталья Васильевна – заведующая лабораторией реологии нефти, старший научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Соколова Ирина Владимировна – ведущий научный сотрудник, доктор технических наук, e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Ларина Галина Васильевна – доцент кафедры, кандидат химических наук, e-mail: gal29977787@yandex.ru

видами торфа являются десять видов (пять верховых и пять низинных торфов): фускум, ангустифолиум, магелланикум, сфагновый мочажинный и комплексный верховые; древесный, древесно-травяной, осоковый, осоково-гипновый и гипновый низинные [1].

Существует значительное разнообразие методик изучения группового состава ОБ торфа, различающихся прежде всего последовательностью выделения отдельных групп ОБ, а также составом и кон-

* Автор, с которым следует вести переписку.

центрацией применяемых растворителей. Все известные методы фракционирования органического вещества торфа отличаются разной степенью воздействия на его природный состав. Традиционным методом, широко применяющимся при оценке качества торфа как сырья химической промышленности, является метод Инсторфа [2]. В этом методе при выделении происходят значительные изменения состава и структуры органических соединений торфа. Особенно сильным изменениям подвергаются гуминовые вещества. Многими авторами [3, 4, 5] для экстракции гуминовых веществ в торфяных почвах применяется пиррофосфат натрия. Как считают В.Н. Ефимов, М.Г. Василькова [4], раствор пиррофосфата в качестве пептизатора гуминовых веществ имеет ряд преимуществ перед щелочными растворами: является менее щелочным растворителем; извлекает из почвы природные гумусовые вещества с характерным для каждого вида торфов отношением Сгк : Сфк.

Согласно этой методике извлечение гумусовых веществ проводится пиррофосфатом натрия, так как даже сравнительно мягкая обработка торфа 0,1 н NaOH приводит к искусственной гумификации растительных остатков торфа.

Цель настоящих исследований – характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов, выделенных методом В.Н. Ефимова, М.Г. Васильковой.

Экспериментальная часть

Препараты ГК были получены из пяти образцов представительных торфов с естественных торфяных месторождений, расположенных в Асиновском, Бакчарском, Томском, Шегарском и Александровском районах Томской области низинного гипнового (R – 25%, A^d – 25,6%), низинного осокового (R – 25%; A^d – 7,4%), низинного древесного (R – 40%, A^d – 9,5%), а также верхового шейхцериевого (R – 15%; A^d – 5,1%) и верхового фускум-торфа (R – 5%; A^d – 2,4%). Гуминовые кислоты были выделены по методике В.Н. Ефимова (1970) с использованием пиррофосфата натрия.

Многочисленная экстракция гуминовых веществ пиррофосфатом натрия, а затем щелочью при нагревании, осуществляемая по схеме Ефимова–Васильковой, способствует максимальному переходу в раствор не только фульвокислот, но и других веществ торфа неспецифической природы. Это приводит к существенному увеличению выхода фульвокислот, а следовательно, и к снижению соотношения Сгк : Сфк. Метод Ефимова и Васильковой позволяет получить препараты гуминовых кислот со структурой, близкой к естественной, и изучить их особенности.

Для выделенных ГК определен элементный состав. С целью более глубокого изучения состава ГК было проведено исследование образцов методом ИК-, ЯМР ¹³C и ЭПР-спектроскопии.

Обсуждение результатов

Результаты определения показали, что самое высокое содержание суммы ГК наблюдается в низинном осоковом торфе со степенью разложения 25% (табл. 1).

Можно было ожидать высокого содержания ГК и в торфе низинного древесного вида (R=40%), но это не подтвердилось. Отчасти это можно объяснить тем фактом, что, по данным И.Д. Комиссарова [6] и Т.А. Кухаренко [7], особенностью пиррофосфата натрия, как экстрагента, является его способность извлекать не только «свободные» ГК, но и связанные с минеральными компонентами сырья, если предварительно не был проведен кислотный гидролиз. При этом, как указывает И.Д. Комиссаров [6], достигается выделение до 60–70% от количества гуминовых веществ, извлекаемых раствором гидроксида натрия после кислотной обработки. Однако по методике В.Н. Ефимова и М.Г. Васильковой кислотный гидролиз перед извлечением ГК не проводится.

Таблица 1. Групповой анализ торфов, процент на сухую массу

Вид торфа	R, %	Битумы	Водорастворимые вещества	ГК (Na ₄ P ₂ O ₇)	ГК (NaOH)	Гидролизуемые вещества	ФК	Негидролизуемый остаток
Низинный гипновый	25	1,9	3,6	16,6	0,9	17,8	45,5	13,7
Низинный осоковый	25	5,2	4,3	27,1	16,1	18,9	5,9	22,8
Низинный древесный	40	3,7	2,4	13,9	7,8	9,9	45,9	16,4
Верховой фускум	5	3,3	1,5	7,7	1,5	35,2	28,8	21,9
Верховой шейхцериевый	15	7,6	3,5	25,7	1,6	11,1	33,8	16,9

Примечание: ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты.

По элементному составу препараты ГК исследуемых торфов достаточно близки между собой (табл. 2). Содержание углерода составляет 55–61% на сухую массу, водорода – 4,4–6,0%, азота – 2,2–2,9%, серы – 0,2–1,0%. Все компоненты элементного состава находятся в границах типичных значений, приведенных в литературе для ГК торфов другого происхождения [8–10].

Нами выявлены некоторые отличия в элементном составе ГК, связанные с ботаническим составом торфа. Самой низкой массовой долей углерода и высоким содержанием серы в ГК характеризуется фускум-торф, имеющий минимальную степень разложения. ГК верхового шейхцериевого торфа характеризуются самым низким содержанием азота (2,2%). Интересно заметить, что общее содержание азота в шейхцериевом торфе достаточно высокое, очевидно, за счет повышенной доли ГК в его органическом веществе.

Остальные препараты ГК, полученные из низинных видов торфа, существенных отличий в элементном составе не имеют. Пересчет результатов на атомные отношения указывает на примерно равное содержание атомов углерода и водорода в ГК торфов; отношение С : Н у большинства препаратов близко к единице. Высоким значением Н/С отличаются ГК низинного гипнового торфа, что может свидетельствовать о более развитой периферической (алифатической) части молекул ГК этого вида торфа [12]. На более высокую обогащенность алифатическими фрагментами ГК гипнового торфа по сравнению с другими видами низинного торфа указывает Н.Н. Бамбалов [11].

На основании результатов элементного анализа нами была определена степень насыщенности ГК торфов и число ароматических колец в статистическом углеродном ядре [13]. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что ГК низинных гипнового и древесного торфов являются более насыщенными, чем ГК других образцов, и содержат меньше ароматических колец, особенно в случае ГК низинного гипнового торфа. ГК низинного осокового торфа имеют наибольший показатель ароматизации и самое высокое число ароматических колец. Высокая ароматичность характерна для ГК с более зрелой структурой и является показателем их высокой устойчивости к микробиологической деструкции. Таким образом, можно предположить наибольшую биохимическую устойчивость ГК осокового торфа и наименьшую – ГК гипнового торфа.

Содержание кислых функциональных групп в исследуемых препаратах ГК составляет 3,75–7,62 мг-экв/г (рис.). Более 70% приходится на фенольные гидроксилы.

Содержание карбоксильных групп в ГК торфов колеблется в пределах от 1,00 до 1,43 мг-экв/г, а фенольных гидроксилы – от 2,56 до 6,50 мг-экв/г. При сравнении полученных результатов с литературными данными для ГК исследуемых торфов обнаружено пониженное содержание СООН-групп и повышенное содержание ОН-групп, что может быть связано как с разными методами получения препаратов, так и с зональными особенностями торфов. Так, Н.Н. Бамбаловым с сотр. [11] было определено для ГК торфов Беларуси содержание карбоксильных групп в пределах 3,7–5,1 мг-экв/г, фенольных гидроксилы 1,9–3,0 мг-экв/г.

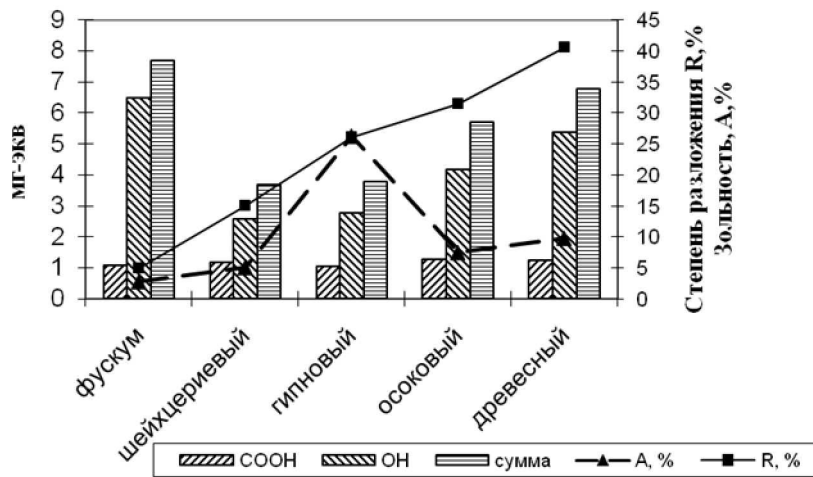
Таблица 2. Элементный состав гуминовых кислот

Образец	Процент на сухую массу					Атомные доли и их соотношение		
	С	Н	N	S	О	Н/С	О/С	N/С
Низинный гипновый	60,6	6,0	2,9	0,3	30,2	1,19	0,37	0,042
Низинный осоковый	61,38	4,8	3,2	0,2	30,5	0,94	0,37	0,045
Низинный древесный	57,1	5,0	2,6	0,2	35,1	1,05	0,46	0,038
Верховой фускум	55,2	4,4	2,7	1,0	36,7	0,96	0,49	0,041
Верховой шейхцериевый	60,6	4,9	2,2	0,3	32,0	0,97	0,36	0,032
Низинный осоковый*	55,6	5,9	2,6	1,20
Низинный ольховый*	60,3	4,5	3,0	...	36,4	0,90
Фускум**	32,3

Примечание: * – данные [11], ** – данные [4], ... – отсутствие данных.

Таблица 3. Насыщенность (N) и число ароматических колец (B) в препаратах ГК

	Верховые торфа		Низинные торфа		
	фускум	шейхцериевый	гипновый	осоковый	древесный
N	4,18	4,12	3,37	4,26	3,81
B	1,14	1,09	0,6	1,21	0,86



Содержание функциональных групп в ГК разных торфов

Результаты химического анализа были дополнены данными изучения ЭПР, ЯМР и ИК-спектров препаратов ГК. ИК-спектры исследованных ГК имеют все полосы поглощения, характерные для данной группы соединений [12]. Анализ ИК-спектров показал, что у ГК верховых торфов количество полос поглощения больше, чем у ГК низинных. Так, у верховых торфов отмечено три пика – при 1530, 1550, 1570 см^{-1} вместо одного пика или двух у низинных торфов, что объясняется высоким содержанием азота. Кроме того, нужно заметить, что полоса 1070 см^{-1} (валентные колебания С-О алифатических спиртов и углеводов) не проявляется для образца низинного осокового торфа. Для ГК фускум-торфа отсутствуют деформационные колебания С-Н в ароматических структурах. Следует также отметить, что относительная оптическая плотность ГК верховых торфов (D_{1070}/D_{1270}), характеризующая содержание углеводных радикалов, несколько выше по сравнению с ГК низинных торфов, что свидетельствует о слабой микробиологической устойчивости ГК торфов верхового типа и хорошо коррелирует с содержанием гидролизуемых веществ в торфах.

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров, дополняющего результаты элементного анализа, можно сделать вывод, что гуминовые кислоты верховых торфов имеют более развитую периферическую часть молекул по сравнению с ГК низинных торфов.

Характеристика спектров ЭПР дает информацию о наличии в структуре молекул ГК устойчивых радикалов семихиноидного типа, металлоорганических комплексов и сопряженных алифатических систем [14]. Гуминовые кислоты низинного осокового торфа характеризуются максимальным значением концентрации ПМЦ, верхового фускум-торфа – минимальным (табл. 4).

Среди низинных видов торфа наименьшую концентрацию ПМЦ имеют ГК гипнового торфа, затем – древесного. Аналогичные результаты для ГК низинных торфов Беларуси были получены Н.Н. Бамбаловым [15]. Однако в целом различия по видам торфов невелики и находятся в пределах, характерных для ГК торфов: 10^{17} – 10^{18} спин/г [16].

Сопоставление данных элементного анализа и ЭПР-спектроскопии указывает на пропорциональную зависимость между концентрацией ПМЦ, с одной стороны, и насыщенностью и числом ароматических колец, с другой стороны, во всех ГК, за исключением фускум-торфа. Более низкая концентрация ПМЦ, характерная для ГК фускум-торфа, по-видимому, объясняется самым высоким содержанием кислорода (табл. 2), формы нахождения которого в структуре макромолекулы ГК фускум-торфа препятствуют делокализации электронной плотности. По сравнению с приведенными в литературе данными ЭПР-спектроскопии ГК почв [17], исследуемые препараты ГК торфов имеют повышенную концентрацию ПМЦ, превышающую таковую для ГК основных почвенных типов в 2–7 раз. С.А. Алиев [17] возражение концен-

Таблица 4. Концентрация ПМЦ гуминовых кислот торфов, $\times 10^{17}$ спин / г

Низинные торфа			Верховые торфа	
гипновый	осоковый	древесный	шейхцериевый	фускум
6,4	7,6	6,5	7,4	6,2

траций ПМЦ объясняет более высокой конденсированностью ядер ГК и связывает его с ростом значений радиационного баланса и суммарной радиации в почвах разных типов. Другие исследователи [18, 19], ссылаясь на работы по изучению ЭПР в углях и торфах, объясняют высокие концентрации ПМЦ уве-

личением размеров системы с сопряженными связями или ростом системы конденсированных ароматических колец в молекуле ГК. Все исследователи сходятся во мнении, что повышенная концентрация ПМЦ, содержащих неспаренные электроны, обуславливает высокую реакционную способность гуминовых кислот. В связи с этим можно предположить повышенную биологическую активность ГК исследуемых торфов, и особенно ГК торфов травяной группы обоих типов, где нами определена самая высокая концентрация ПМЦ.

Выводы

Таким образом, исследование структуры молекул ГК химическими и физико-химическими методами выявило некоторые их сходства и отличия для торфов разного ботанического состава. Установлено, что строение молекул ГК низинных и ГК верховых торфов различается. Гуминовые кислоты низинных торфов имеют меньшее, чем ГК верховых, содержание углеводных радикалов, а содержание ароматических фрагментов в их молекулах несколько выше по сравнению с концентрацией алифатических фрагментов. Для молекул ГК верховых торфов характерны высокое содержание углеводных радикалов и более разнообразный состав функциональных групп. Содержание лабильных кислых функциональных групп в торфах разного типа существенно не изменяется; оно определяется, главным образом, степенью разложения и зольностью торфа.

Выявленные закономерности строения молекул связаны с особенностями процесса гумификации в условиях болот разных типов, которые, в свою очередь, определяются разным исходным составом растений олиготрофных и эвтрофных местообитаний, гидрохимическим составом болотных вод и водным режимом.

Диаметрально противоположными по структуре ГК являются верховой фускум и низинный осоковый торф. ГК фускум-торфа характеризуются наибольшим содержанием кислорода при наименьшей концентрации неспаренных электронов, характерных для металлоорганических комплексов, семихиноидных радикалов и сопряженных алифатических систем. Особенностью ИК-спектров ГК из фускум-торфа является отсутствие полос поглощения C–H ароматических структур. ГК осокового торфа имеют наибольшую степень насыщенности и число ароматических колец в своей структуре, концентрацию ПМЦ неспаренных электронов и наименьшую долю алифатических (CH_3 , CH_2) и особенно углеводных протонов (в группах $=\text{CH}-\text{COOH}$, $=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), что определяет их реакционную способность.

ГК гипнового торфа отличает слабая конденсированность и высокая доля периферических (алифатических) фрагментов молекул, низкая концентрация систем полисопряжения, металлоорганических комплексов и семихиноидных радикалов. ГК древесного торфа по свойствам занимают промежуточное положение среди исследуемых торфов низинного типа.

Особенностью ГК верхового шейхериевого торфа является минимальное содержание общего азота, кислых функциональных групп.

Выявлены некоторые отличия ГК торфов Западной Сибири от ГК иного происхождения. Так, по сравнению с торфами европейской территории определено повышенное содержание фенольных гидроксидов и пониженное – карбоксильных групп. В отличие от минеральных почв наблюдается повышенная концентрация парамагнитных центров, особенно в ГК травяной группы, что определяет их высокую биологическую активность, на которую указывают Наумова Г.В. и др. [20]. Проведенные исследования подтверждают влияние химического состава торфообразователей на молекулярную структуру продуктов их гумификации.

Список литературы

1. Львов Ю.А. Болотные ресурсы // Природные ресурсы Томской области. Новосибирск, 1991. С. 67–82.
2. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа : учебное пособие для вузов. М., 1989. 304 с.
3. Дроздова Т.В. Спектрофотометрический метод определения количества ГК в торфах и торфяно-болотных почвах // Почвоведение. 1959. №7. С. 81–84.
4. Ефимов В.Н., Василькова М.Г. К методам выделения гуминовых веществ из торфяных почв // Почвоведение. 1970. №5. С. 121–131.
5. Бамбалов Н.Н. Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения : под ред. А.В. Тишковица. Минск, 1984. 175 с.

6. Комиссаров И.Д., Виленский И.И., Федченко О.И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород // Гуминовые препараты: научные труды. Тюмень, 1971. Т. XIV. С. 10–33.
7. Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // Химия твердого топлива. 1980. №5. С. 87–94.
8. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск, 1976. 264 с.
9. Плоткина Ю.М. Изменение гуминовых кислот низинных торфов при сельскохозяйственном освоении торфяных почв // Физико-химические, геохимические и микробиологические процессы мелиорированных почв Полесья. Минск, 1974. С. 77–102.
10. Бамбалов Н.Н. Минерализация и трансформация органического вещества торфяных почв при их сельскохозяйственном использовании (на примере торфяных почв Белоруссии): дис. ... д-ра с.-х. наук. Минск, 1983. 497 с.
11. Бамбалов Н.Н., Хоружик А.В., Янковская Н.С. Закономерности и особенности гумификации в торфяных почвах // Органическое вещество почв и методы его исследования. Л., 1990. С. 29–33.
12. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974. 331 с.
13. Ван Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. М., 1960.
14. Шишков В.Ф., Рандин О.И., Петухов А.П. Природа сигналов ЭПР в гуминовых кислотах // Химия твердого топлива. 1985. №4. С. 38–40.
15. Бамбалов Н.Н., Пунтус Ф.А. Молекулярная структура и агрономическая ценность гуминовых кислот сапропеля // Агрехимия. 1995. №1. С. 65–76.
16. Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // Химия твердого топлива. 1980. №5. С. 87–94.
17. Алиев С.А. Азотфиксация и физиологическая активность органического вещества почв. Новосибирск, 1988. 145 с.
18. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М., 1961. 296 с.
19. Кононова М.М. Формирование гумуса в почве и его разложение // Успехи микробиологии. 1976. Вып. 11. С. 134–151.
20. Наумова Г.В., Райцина Г.Н., Кособокова Р.В. Торф – сырье для производства регуляторов роста растений // Торфяная промышленность. 1987. №12. С. 23–27.

Поступило в редакцию 26 июля 2012 г.

Inisheva L.I.^{1}, Yudina N.V.², Sokolova I.V.³, Larina G.V.⁴* CHARACTERISTIC OF HUMIC ACIDS OF REPRESENTATIVE PEATS

¹*Tomsk State Pedagogical University, Kievskaya st., 60, Tomsk, 6341061 (Russia), e-mail: inisheva@mail*

²*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Akademicheskoy Ave. 4, Tomsk, 634021 (Russia), e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

³*Tomsk State University, Lenina ave., 36, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: sokolova@phys.tsu.ru*

⁴*Gorno-Altai State University, Lenkina st. 1, Gorno-Altaysk, Altai Republic, 649000 (Russia), e-mail: gal29977787@yandex.ru*

The purpose of this research is the characterization of humic acids of representative peat, selected by method V.N. Efimova, M.G. Vasilkovoy.

* Corresponding author.

The different botanical composition of the Tomsk region peats is given. On the basis of elemental analysis, ^{13}C -NMR, EPR and infrared spectroscopy of HA is revealed the features of their structural.

Keywords: Western Siberia, bog, peat humic acids, characteristic.

References

1. L'vov Iu.A. *Prirodnye resursy Tomskoi oblasti*. [Natural resources of Tomsk Oblast.]. Novosibirsk, 1991, pp. 67–82. (in Russ.).
2. Lishtvan I.I., Bazin E.T., Gamaiunov N.I., Terent'ev A.A. *Fizika i khimiia torfa*. [Physics and chemistry of peat]. Moscow, 1989. 304 p. (in Russ.).
3. Drozdova T.V. *Pochvovedenie*, 1959, no. 7, pp. 81–84. (in Russ.).
4. Efimov V.N., Vasil'kova M.G. *Pochvovedenie*, 1970, no. 5, pp. 121–131. (in Russ.).
5. Bambalov N.N. *Balans organicheskogo veshchestva torfianyykh pochv i metody ego izucheniia*. [Balance of organic matter in peat soils and methods of its study]. Minsk, 1984, 175 p. (in Russ.).
6. Komissarov I.D., Vilenskii I.I., Fedchenko O.I. *Guminovye preparaty: nauchnye trudy*. [Humic: scientific works.]. Tyumen, 1971, vol. XIV, pp. 10–33. (in Russ.).
7. Kukharenko T.A. *Khimiia tverdogo topliva*. 1980, no. 5, pp. 87–94. (in Russ.).
8. Lishtvan I.I., Kruglitskii N.N., Tretinnik V.Iu. *Fiziko-khimicheskaiia mekhanika guminovykh veshchestv*. [Physico-chemical mechanics of humic substances.]. Minsk, 1976, 264 p. (in Russ.).
9. Plotkina Iu.M. *Fiziko-khimicheskie, geokhimicheskie i mikrobiologicheskie protsessy meliorirovannykh pochv Poles'ia*. [Physico-chemical, geochemical and microbiological processes reclaimed soil Poles'sye]. Minsk, 1974, pp. 77–102. (in Russ.).
10. Bambalov N.N. *Mineralizatsiia i transformatsiia organicheskogo veshchestva torfianyykh pochv pri ikh sel'skokhoziaistvennom ispol'zovanii (na primere torfianyykh pochv Belorussii): dis. ... d-ra s.-kh. nauk*. [Mineralization and transformation of organic matter in peat soils in their agricultural use (for example, peat soils of Belarus): the dissertation of the doctor of agricultural sciences]. Minsk, 1983, 497 p. (in Russ.).
11. Bambalov N.N., Khoruzhik A.V., Iankovskaia N.S. *Organicheskoe veshchestvo pochv i metody ego issledovaniia*. [Soil organic matter and methods of its investigation]. Leningrad, 1990, pp. 29–33. (in Russ.).
12. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv*. [Humic acid soils]. Moscow, 1974, 331 p. (in Russ.).
13. Van Krevelen D.V., Shuer Zh. *Nauka ob ugle*. [The science of coal]. Moscow, 1960. (in Russ.).
14. Shishkov V.F., Randin O.I., Petukhov A.P. *Khimiia tverdogo topliva*, 1985, no. 4, pp. 38–40. (in Russ.).
15. Bambalov N.N., Puntus F.A. *Agrokimiia*, 1995, no. 1, pp. 65–76. (in Russ.).
16. Kukharenko T.A. *Khimiia tverdogo topliva*, 1980, no. 5, pp. 87–94. (in Russ.).
17. Aliev S.A. *Azotifikatsiia i fiziologicheskaiia aktivnost' organicheskogo veshchestva pochv*. [Nitrogen fixation and physiological activity of soil organic matter.]. Novosibirsk, 1988, 145 p. (in Russ.).
18. Ingrem D. *Elektronnyi paramagnitnyi rezonans v svobodnykh radikalakh*. [Electron paramagnetic resonance in free radicals]. Moscow, 1961. 296 p. (in Russ.).
19. Kononova M.M. *Uspekhi mikrobiologii*, 1976, no. 11, pp. 134–151. (in Russ.).
20. Naumova G.V., Raitsina G.N., Kosobokova R.V. *Torfianaia promyshlennost'*, 1987, no. 12, pp. 23–27. (in Russ.).

Received June 26, 2012

