

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА С ЦЕЛЬЮ АПРОБАЦИИ МЕТОДА ОКСИТЕРМОГРАФИИ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА

© 2022 г. Б. К. Зуев^а, А. Е. Сараева^{а, *}, И. В. Фадейкина^б, Н. П. Ахметьева^с, О. В. Федотова^д, И. В. Грехова^д, Е. В. Фатюшина^е, А. В. Михайлова^а

^аФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бГосударственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Московская обл., г. Дубна, 141982 Россия

^сФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук, ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия

^дГосударственный аграрный университет Северного Зауралья, ул. Республики, 7, г. Тюмень, 625003 Россия

^еФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: saraeva.88@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 04.04.2021 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

Предложено определение содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в низинном торфе методом окситермографии. Образцы торфа были отобраны близ п. Ненашкино (Рязанская область) и из болота Тюменской области. Проведено сравнение органической части торфа с препаратами гуминовых кислот (ГК) для их использования в качестве образцов сравнения. Такой подход позволяет связать аналитический сигнал и концентрацию органического углерода посредством градуировочного графика.

Ключевые слова: анализ торфа, идентификация органических веществ, определение органического углерода, окситермография, развитие полевых (нестационарных) методов аналитической химии

DOI: 10.31857/S0016752522030104

ВВЕДЕНИЕ

Развитие и модернизация полевых внелабораторных методов анализа природных объектов (грунтов, воды, растительности и проч.) является важным направлением аналитической химии (Проблемы..., 2010). Для исследований необходимо наличие портативных приборов и соответствующих методик для решения теоретических вопросов, проведения научных работ и оперативных анализов в полевых условиях в различных отраслях, связанных с сельским хозяйством, экологией, захоронением отходов, строительством и других. Одним из перспективных методов для определения органического углерода в торфяных грунтах авторами предложен термический метод на основе прибора окситермографа (Зуев и др., 2019). Анализ торфа и торфяных грунтов в настоящее время представляет большой интерес, поскольку торфяные болота – основной накопитель органического углерода (Суворов, 2018), в XX в. подверглись значительному антропогенному влиянию: осушению, торфяной добыче, пожарам (Хо-

рошавин и др., 2013), обводнению и зарастанию сорной растительностью.

На данный момент торф мало используется как топливо. Лишь небольшие торфопредприятия, расположенные близ бывших торфоразработок, изготавливают торфяные брикеты для отопления малых городов или поселков. Основным потребителем торфа теперь является сельское хозяйство, животноводство, медицина и химическая промышленность (Сычев, 2019; Шукина, 2015; Пурьгин и др., 2014; Панов, 2016; Воликов, 2018).

Для использования торфа в различных целях необходимо знать его химический состав и прежде всего количество и тип органического вещества. Органическое вещество (ОВ) торфа различается в разных типах этой породы. Большую роль здесь играет химический состав растений-торфообразователей, степень их разложения, гидрогеологические условия торфообразования и другие факторы. Из-за такого большого разнообразия влияющих факторов состав образующегося

торфа, особенно его органической части, крайне сложен и непостоянен. По литературным данным можно насчитать более 900 индивидуальных составляющих органической части торфа: ОВ различной природы (битумы, воск, гумусовые вещества, водорастворимые и легкогидролизующие вещества, аминокислоты, лигнин, целлюлоза и др.), их изомеров, комплексов с металлами и др., исключая наличие микробиологических форм. Известно (Хорошавин и др., 2013), что наибольшее количество битумов содержится в пушицевых, сосново-пушицевых и пушицево-сфагновых торфах, где их максимальное значение достигает 15–17%. В низинных торфах содержание битумов обычно ниже, чем в верховых. Увеличение содержания кальция в низинном торфе влечет за собой, как правило, уменьшение битумов.

Содержание водно-растворимых ОВ составляет 2.1–6.4%, а легкогидролизующих – до 63.8%. Больше всего водно-растворимых и гидролизующих веществ содержится в моховых сфагновых торфах (до 50%), их минимальное количество (10–20%) – в древесном торфе. Гуминовые вещества (ГВ) содержатся в количестве 11–63%. По литературным данным известно, что ГВ, фульвокислоты, а также нерастворимые ОВ содержатся в наименьших количествах в слабо разложившихся моховых верховых торфах, а наибольшее их количество встречается в низинных древесно-травяных торфах. Все это осложняет анализ таких объектов, и, прежде всего, пробоподготовку, которая априори не будет ограничиваться одной стадией.

Поскольку торф – горючее ископаемое (Самойлик, 2016), авторы считают, что для определения его ОВ по органическому углероду ($C_{\text{орг}}$) рационально использовать термические методы анализа, как и предлагалось раньше (ГОСТ 2408.1-95; Зауер, 2018). Однако эти методы либо устарели (метод Либиха) или применимы только в лабораторных условиях. Поэтому существующие методы анализа органической части торфа определенно нуждаются в усовершенствовании и доработке. Следовательно, необходимы разработки новых методик с помощью портативных инструментальных методов анализа, например, с помощью метода окситермографии. Этот метод вполне можно применять в полевых условиях для определения органического углерода, что еще редко используется.

Цель работы – разработка методики определения общего органического углерода в торфе методом окситермографии (калибровка прибора проводилась чистыми препаратами гуминовых кислот (ГК), как наиболее близко соответствующими свойствам и составу торфа).

Метод окситермографии разрабатывался и сейчас применяется для анализа различных водных объектов для экспрессного определения химического потребления кислорода (ХПК).

Углерод, водород и азот, несмотря на их разное количественное содержание в почвах различного типа, играют одинаково важную роль в формировании ОВ, растительного покрова, а также определяют качество образующихся ГК. Количественные методы определения $C_{\text{орг}}$ широко применяются в геологии, почвоведении, грунтоведении, а также при переработке твердых горючих ископаемых. Знание точного содержания $C_{\text{орг}}$ необходимо также для определения плодородия почв, степени их деградации или загрязнения, а также – для разработки методологии анализа торфяной почвы с помощью спутникового и/или наземного дистанционного зондирования, которые представляют собой альтернативу традиционным, часто загрязняющим окружающую среду, лабораторным методам анализа.

В отличие от других известных стационарных инструментальных методов (например, пиролизной хроматографии) методом окситермографии определяется именно органический углерод, а не общее содержание углерода, т.е. – органический и минеральный (неорганический). Реактивом в методе окситермографии является только воздух.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы торфа отбирали в урочище Ненашкино (55°9'12" с.ш. и 40°7'27" в.д.). Поселок Ненашкино расположен в Клепиковском районе Рязанской области. В п. Ненашкино располагалось и предприятие по добыче торфа. В настоящее время разработка торфа практически прекращена. Территория преимущественно заболоченная, заросшая молодым лесом, местами торф лежит на поверхности, есть и затопленные участки. На части торфяных полей проводятся сельскохозяйственные работы. В августе 2019 г. отобраны пробы торфа с глубин: 20 см (образец № 1/19), 40 см (образец № 2/19) и 70 см (образец № 3/19). Торф отбирали на старых торфоразработках на возвышенном участке (низинное болото), поросшим лесом.

Из-за отсутствия подобных аттестованных стандартных образцов ОВ и ГК торфа, в работе использовали в качестве образцов сравнения препараты ГК различного производства с известным (определенным нами) химическим составом, проведено также сравнение состава образцов со стандартным препаратом ГК (Германия).

В качестве образцов сравнения выбраны два препарата ГК. Один выделен из низинного торфа Тюменской области по отработанной технологии, позволяющей сохранять их постоянный состав от партии к партии (Грехова, Матвеева, 2014; Федотова, Грехова, 2016). Другой – торговый препарат ГК производства НПО “Биолар” (Олайнский завод химреактивов). Для идентификации

органического состава использовали образец ГК (Германия) производства фирмы ROTH, Art.7824.1, Carl Roth GmbH + CoKarlsruhe.

Характеристика ГК Биолар: зольность – 8.7%; гигроскопическая влажность – 6%, определен химический состав (мас. % от сухой массы): содержание углерода 42.4 ± 0.3 , азота – 0.82 ± 0.02 , водорода – 4.65 ± 0.06 и кислорода (по разности) – 37.43. Сера, фосфор и фульвокислоты в образце отсутствуют.

Пробы торфа перед анализом высушивали до воздушно-сухого состояния, растирали и просеивали через сито геологическое лабораторное с размером ячеек 2.0 мм. Навески сухих препаратов и торфа отбирали на весах OHAUS Pioneer PA64C (Китай) с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания ± 0.1 мг. Предварительные испытания по определению термических свойств ГК проводили с помощью двухкамерной программируемой печи серии ПДП-Lab (ТУ 3443-032-39681863-2015) производства ООО “НПП “Томьаналит” г. Томск, РФ. Диапазон рабочих температур камеры выпаривания 70–400°C и камеры озоления 250–900°C. Торф высушивали при 105°C и определяли гигроскопическую влагу. Затем сжигали в камере озоления при 850°C в течение пяти часов для определения зольности. Влажность и зольность образцов определяли гравиметрическим методом.

Исследования проб методом окситермографии проводили на оригинальной модельной установке окситермографа в ГЕОХИ РАН (Роговая и др., 2016). Отбирали навески массой 2–7 мг и проводили по 5 параллельных измерений. Определяли температурный интервал окисления ГВ в одинаковых условиях окисления. Количественное определение содержания $C_{\text{орг}}$ проводили в найденном оптимальном интервале температур.

Конструкция установки позволяет плавно изменять температурный профиль сжигания веществ и задавать необходимые параметры, отвечающие конкретным требованиям исследования. Калибровку прибора проводили по экспериментальному профилю, выбор которого сделан при сжигании разных навесок препаратов ГК.

Для идентификации торфа и препаратов ГК использовали метод ИК-Фурье-спектromетрии. Твердые образцы растирали до мелкодисперсионных порошков и формовали таблетки с KBr в соотношении 1 : 100, в результате чего получали прозрачные таблетки без включений воздуха. Спектры инфракрасного поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTIR IRAffinity (Shimadzu, Япония) с новой приставкой НПВО Miracle 10, в интервале частот 700–4000 см^{-1} , в таблках KBr, с разрешением 4 см^{-1} .

Элементный CHNS-анализ образца выполняли на приборе фирмы Euro Vector EA 3000 (Ита-

лия), оснащенном газохроматографической колонкой длиной 2 м, температура колонки 115°C. В основе действия элементного анализатора лежит принцип динамического сжигания пробы на катализаторе окисления в потоке гелия при введении порции кислорода с последующим восстановлением окислов азота до молекулярного азота и утилизацией избытка кислорода на гранулированной меди. Температура реактора 980°C. Давление He – 80 кПа (поток 120 мл/мин), давление кислорода – 30 кПа. Хроматографическое разделение образующихся газообразных продуктов (CO_2 , SO_2 , H_2O , N_2) и их детектирование проводили при помощи катарометра. Для проведения калибровки и контроля стабильности результатов измерений использовали стандартные образцы ацетонилида и сульфаниламида по 4 навескам. Расчет содержаний элементов (мас. %) проводили с помощью программы Callidus, поставляемой вместе с анализатором, по 5 параллельным измерениям пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация ГК методом ИК-спектроскопии

Сначала исследовали пробы низинного торфа и ГК на идентичность (рис. 1) для выбора образца сравнения, необходимого при разработке методики определения органического углерода методом окситермографии в твердых образцах торфа.

Как видно из рис. 1 все ИК-спектры идентичны. Для расшифровки ИК-спектров использовали стандартные справочные таблицы и литературу, посвященную исследованию почв и торфа (Ларина и др., 2016; Усанбаев, 2016; Бамбалов, 1984; Латыш И.М., 2017; Тихова и др., 2013). В образцах обнаружено разное содержание воды. В исследуемых образцах ГВ существенной разницы в составе функциональных групп нет. В левой части спектра (область 2000–4000 см^{-1}) валентные колебания для исследуемых образцов схожи. В области 3100–3500 см^{-1} – наблюдается уширенный пик O–H-колебаний, обусловленный водородными связями, полосы в области 2800 см^{-1} указывают на наличие C–H колебаний алифатических фрагментов. Возможные характеристические пики C–H в ароматическом кольце в области 3080–3050 см^{-1} перекрываются и однозначно не идентифицируются.

В правой части спектра (область 1000–1800 см^{-1}) находятся характеристические полосы поглощения ГВ. В этой области проявляются полосы на 1050 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям замещенных аренов, 1650 см^{-1} валентные колебания ароматических C=C связей, колебания 1700 см^{-1} отвечают наличию карбоксильных групп, которые наблюдаются только в

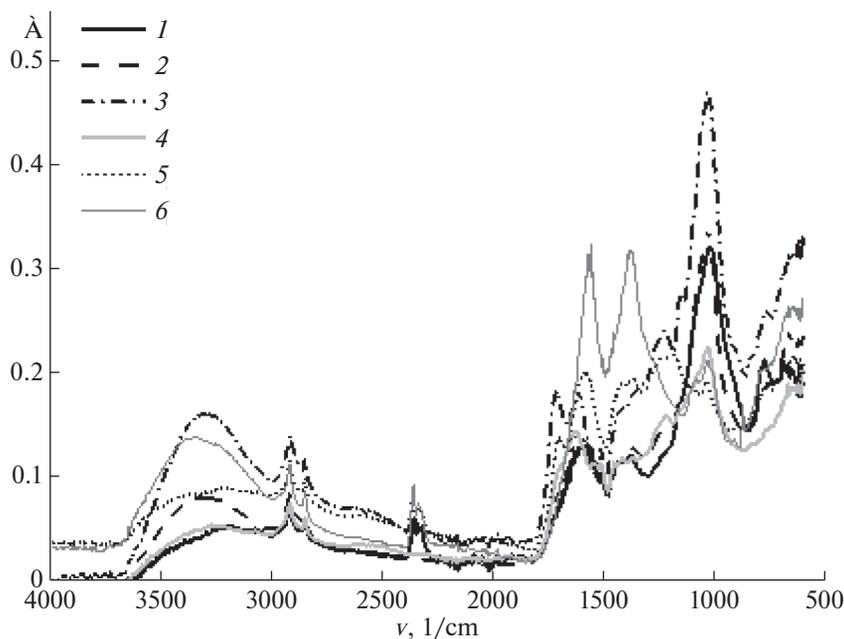


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов: 1–3 – торф Ненашкино, 4 – ГК Биолар, 5 – ГК Тюмень, 6 – ГК Германия.

одном из образцов. Обнаруженные характеристические пики хорошо сочетаются с литературными данными.

Наличие групп также совпадает с ранее найденными, например, по Орлову Д.С. (Орлов, 1990): в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания гидроксильных (фенольных, спиртовых) групп, соединенных в основном водородными связями; в области $2950\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–H в CH_2 -группах; полоса в области $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ – одна из наиболее характерных, свидетельствующая о наличии карбоксильных групп в молекуле; полосы в области $1650\text{--}1640$ и $1550\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ – амидная группа; полосу в области $1625\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ связывают с наличием ароматической C=C связи, колебаниями C–H в гетероциклических группах, наличием C=O карбанилов, соединенных водородными связями и хинонов, также сочлененных этой связью с группами –ОН.

Исследование ГК термическими методами

Для выбора профиля движения лодочки (и, следовательно, температурного профиля окисления) в печи окситермографа предварительно провели испытания методом термогравиметрии с использованием печи ПДП-Lab, чтобы определить оптимальные температурные интервалы окисления органической части торфа и ГК. Результаты представлены на рис. 2. Навеска воздушно-сухого препарата ГК 5 г. Приведены результаты 3-х параллельных измерений. Окисление производили

на воздухе в камере выпаривания печи ПДП-Lab в кварцевых стаканчиках.

Согласно полученной экспериментальной кривой окисления ГК видно, что практически полное сжигание ГК происходит в интервале $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Исходя из этих данных, выбранный профиль для метода окситермографии имеет две ступени в интервалах времени $100\text{--}200$ и $400\text{--}500\text{ с}$, соответствующих температуре лодочки (окисления) на первой ступени – $200\text{--}400^\circ\text{C}$ и на второй $500\text{--}650^\circ\text{C}$, выбранной для гарантированного дожига проб и выхода прибора на уровень базовой линии. На практике оказалось, что для полного окисления торфа достаточно одной первой ступени.

Далее по заданному профилю сжигали все образцы. Области окисления по всем образцам совпали в области температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$. На основании этого и ИК-исследований, выбрали образец сравнения для построения градуировочного графика – ГК Биолар (рис. 3).

Построение градуировочного графика для первичной или повторной калибровки окситермографа и для определения $S_{\text{орг}}$ в пробах проводили по воздушно-сухому препарату ГК Биолар в координатах “площадь выходного сигнала (обратного пика) S , отн. ед. – известная концентрация $S_{\text{орг}}$, мг”.

Методом пиролизной хроматографии определено общее содержание углерода в образцах торфа и ГК Тюмень. Поскольку, для исследуемых образцов торфа и ГК весь углерод определенно содержится в органической части, то однозначно

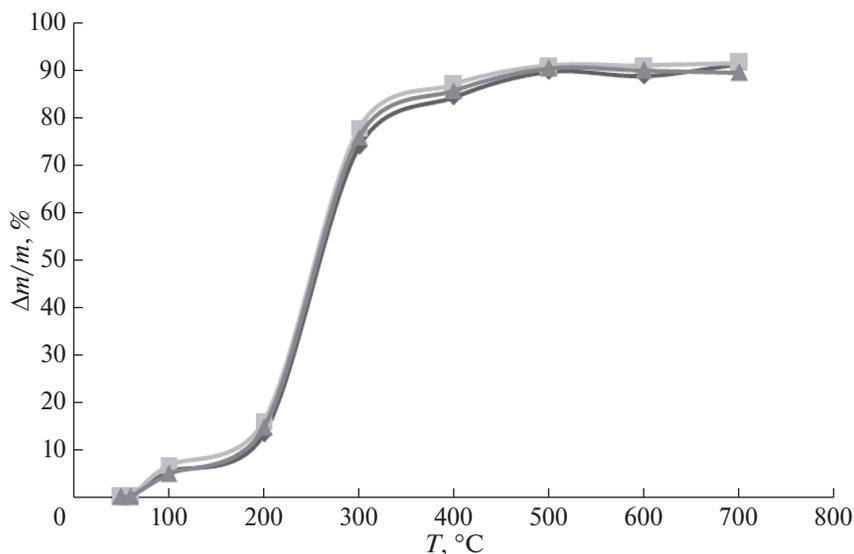


Рис. 2. Термогравиметрические кривые окисления ГК Биолар (3 параллельных измерения), где $\Delta m/m$ – потеря массы образца в процессе его нагрева. Печь ПДП-Lab.

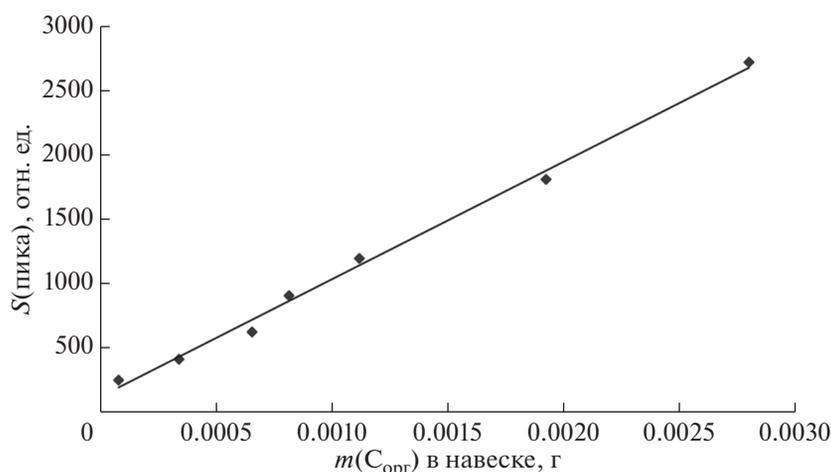


Рис. 3. Градуировочный график для определения органического углерода методом окситермографии. Навеска ГК Биолар 1.9–6.6 мг.

можно считать количество углерода, полученного по методу пиролизной хроматографии, как органический углерод.

При анализе проб методом окситермографии образец (навеску) нагревают в потоке воздуха при определенной температуре (согласно заявленному температурному профилю), по разработанной компьютерной программе PROFILE фиксируют окситермограмму. По полученному обратному пику окситермограммы, получаемому в определенной температурной области окситермограммы, и по величине площади обратного пика (аналитический сигнал) с помощью градуировочного графика определяют содержание органического углерода.

Такой метод, названный как метод абсолютной калибровки, основан на использовании линейной зависимости между площадью обратного пика окситермограммы и концентрацией определяемого компонента. Для построения калибровочного графика берут различные навески образца сравнения ГК с известным содержанием органического углерода, снимают окситермограммы и строят график зависимости площади обратного пика от концентрации $C_{\text{орг}}$. Калибровочный график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Затем измеряют площадь пика на окситермограмме испытуемого образца (S_x) и по градуировочному графику определяют содержание $C_{\text{орг}}$.

Таблица 1. Содержание органического углерода в препарате ГК Тюмень по данным окситермографии и пиролизной хроматографии ($n = 5$, $P = 0.95$)

Окситермография				Пиролизная хроматография
масса навески, мг	средняя площадь пика, отн. ед.	содержание $C_{орг}$, %	s_p , %	содержание $C_{орг}$, %
3.8	1668	44.7 ± 0.3	0.5	44.5 ± 3.3

Таблица 2. Характеристики природного торфа из угодья Ненашкино, 2019 г.

Образец номер	Глубина отбора, см	Влажность, %		Гигроскопическая влажность, %	Зольность, %
		высушивали на воздухе	высушивали при 80°C		
№ 1/19	20	52.2	70.9	7.1	1.43
№ 2/19	40	49.5	95.6	—	8.69
№ 3/19	70	40.5	62.9	9.7	0.53

Таблица 3. Содержание органического углерода в торфе урочища Ненашкино по данным окситермографии

Образец номер	Определенное содержание $C_{орг}$, %
№ 1/19	50.2
№ 2/19	49.3
№ 3/19	53.7

Анализ ГК Тюмень

Сначала определен химический состав ГК методом пиролизной хроматографии (мас. % от сухой массы навески): содержание углерода 44.5 ± 3.3 , азота — 3.6, водорода — 5.2. Сера и фульвокислоты в образце не обнаружены.

Для метода окситермографии отбирали навески воздушно-сухого образца препарата ГК Тюмень 2.3–7.5 мг. По градуировочному графику определяли содержание органического углерода в препарате. Продолжительность опыта составляет 3–4 мин. Результаты приведены в табл. 1.

Анализ торфа месторождения Ненашкино

Сначала определены влажность и зольность торфа (табл. 2). Результаты, полученные методом окситермографии, приведены в табл. 3.

Таким образом, показано, что при сжигании на воздухе торф практически полностью окисляется в интервале температур 200–400°C и нет необходимости в высокотемпературном дожиге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод окситермографии позволяет быстро и точно определить содержание органического углерода в торфе и торфяной почве.

Прибор имеет малые размеры — портативный, его технические параметры позволяют работать как в лабораториях, так и в полевых условиях. Метод является реагентонезависимым. Калибровка прибора по образцу ГК наиболее оптимальна для анализа торфа, т. к. ГК максимально соответствуют составу торфа, учитывая природную сложность и неоднородность этого объекта. Окситермография может количественно оценить содержание углерода в торфе более быстро и экономически эффективно по сравнению с традиционными лабораторными методами анализа. Малая проба (2–7 мг), неорганический углерод не мешает анализу, недостаток — наличие серы в образцах, которая может влиять на разрушение сенсора-детектора.

Исследования частично проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (CHNS-анализатор).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бамбалов Н.Н. (1984) Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения. Минск: Наука и техника, 175 с.
- Воликов А.Б. (2018) Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды. Дис. ... канд. химич. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 157 с.
- ГОСТ 2408.1-95 (2001) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода. М.: ИПК Изд-во стандартов, 20 с.
- Грехова И.В., Матвеева Н.В. (2014) Реакция яровой пшеницы на применение регуляторов и микроудобрения при протравливании семян. *Аграрный вестник Урала*. 1, 6-8.
- Зауер Е.А. (2018) Современные автоматические CHNS/O/X-анализаторы органических соединений. *Аналитика и контроль*. 22(1), 6-19.

- Зуев Б.К., Поликарпова П.Д., Филоненко В.Г., Коротков А.С., Сараева А.Е. (2019) Пробоотбор и определение гиалуроновой кислоты на иммитаторе кожи человека методом окситермографии. *Журнал аналитической химии*. **74**(4), 315-320.
- Ларина Г.В., Дайбова Е.Б., Кайгородов Е.В., Косова Н.И., Андриенко О.С. (2016) Химический состав препаратов гуминовых кислот торфа Алтайской горной области. *Вестник ТГУ. Химия*. **2**(4), 24-34.
- Латыш И.М. (2017) Групповой химический состав органического вещества торфа среднетаежной зоны Западной Сибири на примере болотного массива "Мухрино". *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*. **8**(2), 57-63.
- Орлов Д.С. (1990) Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 325 с.
- Панов В.В. (2016) Выращивание и использование биомассы тростника на обводняемых выработанных торфяных болотах (материалы научно-экспериментальной работы). Тверь: ООО Издательство "Триада", 160 с.
- Проблемы аналитической химии. Т. 13. Внелaborаторный химический анализ. (2010) Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 564 с.
- Пурьгин П.П., Потапова И.А., Воробьев Д.В. (2014) Гуминовые кислоты: их выделение, структура и применение в биологии, химии и медицине. В кн. Актуальные проблемы биологии, химии и медицины. Одесса: Физическое лицо – предприниматель Куприенко Сергей Васильевич, 180-196.
- Роговая И.В., Зуев Б.К., Титова Т.В., Моржухина С.В., Сараева А.Е., Филоненко В.Г. (2016) Оптимизация условий определения органического вещества в воде "безреагентным" методом окситермографии и его применение для анализа природной воды. *Журнал аналитической химии*. **71** (10), 1069-1074.
- Самойлик В.Г. (2016) Классификация твердых горючих ископаемых и методы их исследований. Харьков: Водный спектр GMP, 308 с.
- Суворов Г.Г. (2018) Изменение потоков CO₂, CH₄ и запасов углерода лесоболотной экосистемой в результате добычи торфа и сельскохозяйственного использования (на примере Дубненского массива Московской области). Дис. ... канд. биол. наук. М.: ИЛАН РАН, 128 с.
- Сычев В.Г. (2019) Современное состояние плодородия почв и основные аспекты его регулирования. М.: Изд-во Российская академия наук, 328 с.
- Тихова В.Д., Богданова Т.Ф., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н. (2013) Исследование фрагментарного состава гуминовых кислот различного происхождения с использованием компьютерной системы "ИК-эксперт". *Журнал аналитической химии*. **68**(1), 90-98.
- Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Рахматжанов У.Д., Эшимбетов А.Г. (2016) Получение азотно-гумусовых удобрений на основе карбамида, окисленно-бурого угля и их ИК-спектроскопическое исследование. *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* **9**(30); URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3704>
- Федотова О.В., Грехова И.В. (2016) Эффективность применения гуминовых препаратов на зерновых культурах в Северном Зауралье. *Живые и биокосные системы* **18**; DOI <http://www.jbks.ru/archive/issue-18/article-6>
- Хорошавин Л.Б., Медведев О.А., Беляков В.А., Михеева Е.В., Руднов В.С., Байtimiрова Е.А. (2013) Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпиты. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 256 с.
- Шукина К.Е. (2015) Исследование пригодности торфов месторождения "Газопроводное" для медицинских целей. В сб.: Материалы Всерос. с междунар. участием 9-ой школы молодых ученых "Болота и биосфера", г. Владимир / Отв. ред. Л.И. Инишева. Иваново: ИПК "ПресСто", 39-44.