

## СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМОЛ БИТУМОВ И ФУЛЬВОКИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ

© 2023 г. К. М. Шпакодраев<sup>1,\*</sup>, С. И. Жеребцов<sup>1,\*\*</sup>, Н. В. Мальшенко<sup>1,\*\*\*</sup>,  
К. С. Вотоплин<sup>1,\*\*\*\*</sup>, З. Р. Исмаилов<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, Су Синтай<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

<sup>2</sup>Школа окружающей среды и энергетики, Центральная лаборатория контроля загрязнения и переработки твердых отходов провинции Гуандун, Южно-Китайский технологический университет, Гуанчжоу, Гуандун 510006, Китай

\*e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

\*\*e-mail: sizh@yandex.ru

\*\*\*e-mail: profkems@yandex.ru

\*\*\*\* e-mail: kostvot@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: zinfer1@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: suxintai@scut.edu.cn

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Методами технического и элементного анализа, <sup>13</sup>С ЯМР-, ИК-спектроскопии охарактеризованы образцы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ), и естественно-окисленной в пласте формы бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО) Канско-Ачинского бассейна и полученные из него фульвокислоты. Компонентный состав битумов исследован с привлечением метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Приведены данные исследования фитостимулирующей активности фульвокислот и их смеси с омыляемой составляющей смолы экстракционных битумов по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”. Показано, что применение омыляемой составляющей смол битумов способствует увеличению фитостимулирующей активности.

Ключевые слова: бурый уголь, буроугольные битумы, экстракционные смолы, фульвокислоты, фитостимулирующая активность

DOI: 10.31857/S0023117723050067, EDN: GZLBVC

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) являются важнейшим источником энергии. Способ переработки ТГИ для использования в сфере энергетики не способен раскрыть заложенный в них огромный потенциал. Химическая переработка ТГИ отвечает современным требованиям рационального и безопасного использования природных ресурсов и открывает возможности получения ряда экологически чистых, эффективных и недорогих продуктов. Особое место среди способов химической переработки занимает экстракция. Применение экстракционного метода переработки позволяет получить такие ценные продукты, как битумы и гуминовые вещества (ГВ). При этом максимальный выход этих продуктов достигается при использовании в качестве сырья углей бурогоугольной стадии образования.

В экстракционных битумах выделяют восковую и смоляную составляющие. Групповой состав воска представлен углеводородами (алканы, алкены), спиртами, кислотами, сложными эфирами [1]. Воск – ценный продукт, применяющийся в литейном производстве, бумажной промышленности, бытовой химии, косметике, медицине и т.д. Экстрагированные смолы обеднены длинными алкильными цепями и включают больше алициклических непредельных и ароматических соединений. В смолах присутствуют карбоновые кислоты, сложные алифатические и ароматические эфиры, спирты, в том числе с ненасыщенными связями [2, 3]. Экстракционные смолы, на данный момент, являются отходом производства воска. При этом в битумах как в восковой, так и в смоляной составляющей установлено присутствие различных биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения – терпены,

**Таблица 1.** Технический и элементный анализ образцов углей и фульвокислот

Образец	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$(O + N + S)^{daf}$ по разности
	мас. %					
Бурый уголь БУТ	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	36.4
Бурый уголь БУТСО	10.0	43.5	–	69.3	6.0	24.7
ФК из Гум К	1.1	13.2	–	41.1	7.0	52.0

*Примечание.* Показатель  $W^a$  – влага аналитическая;  $A^d$  – зольность на сухую пробу;  $V^{daf}$  – выход летучих; С, Н, – содержание углерода, водорода, (O+N+S) – содержание кислорода, азота и серы по разности;  $daf$  – сухое беззольное состояние образца.

стерины, жирные карбоновые кислоты и др. [1, 4, 5]. БАВ в чистом виде или в виде узких фракций могут найти свое применение в ветеринарии, фармацевтике, медицине и сельском хозяйстве. Обнаружено, что омыляемая составляющая смол битумов проявляют фитостимулирующую активность по отношению к семенам пшеницы [6].

Создание препаратов для повышения эффективности продукционного процесса сельскохозяйственных культур – актуальная задача. Одними из перспективных природных источников таких препаратов являются гуминовые вещества. Фульвокислоты (ФК) как компонент ГВ представляют собой гетерогенные макромолекулы, образовавшиеся в результате микробиологического разложения органических веществ. Согласно спектроскопическим исследованиям, в структуре ФК присутствуют ароматические кольца, фенольные гидроксилы, хиноидные, карбонильные, карбоксильные и алкоксильные группы [7]. Среди гуминовых веществ ФК растворимы в щелочных и кислых средах, характеризуются более высоким содержанием карбоксильных групп и являются наиболее биологически активными [8, 9]. Ряд авторов предполагают [8–14], что ФК при меньших молекулярных размерах и молекулярной массе (несколько сот Дальтон) способны транспортировать вещества из почвы через поверхность органов растений в клетки, улучшая усвоение растениями питательных веществ. По физиологическому воздействию на растения они аналогичны антитранспирантам и ауксином [10]. Использование ФК при замачивании или протравливании семян значительно улучшает всхожесть, увеличивает площадь листьев и надземную массу проростков, снижает их повреждаемость [11, 12]. Установлено, что применение ФК уменьшает средние сроки прорастания семян ряда сельскохозяйственных культур (сахарная свекла, яровая пшеница, яровой ячмень) и снижает вероятность поражения их фузариозом [11]. Однако обработка семян раствором фульвокислот при высоких концентрациях негативно сказыва-

ется на вегетации растений [13]. ФК способствуют стабилизации рН почвы и снижению выщелачивания удобрений. Биологическая активность ФК в почвах может оставаться на высоком уровне даже при высокой концентрации солей в широком диапазоне рН. Наиболее ярко их положительное действие проявляется при засухах [14].

Цель работы – исследование фитостимулирующей активности фульвокислот по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”, а также возможного эффекта синергизма совместного применения ФК с определенной фракцией экстракционных смол бурого углей.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения битумов был выбран бурый уголь Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ), который характеризуется высокой битуминозностью (содержание битумов до 16%) и поэтому является одним из наиболее перспективных видов сырья для комплексной экстракционной переработки с получением восков, смол и гуминовых веществ. Фульвокислоты извлекали из водного раствора гумата калия, полученного из естественно-окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТСО). Степень извлечения гуминовых и фульвокислот (60–68% и 7–9% соответственно) из этого угля значительно превышает выход из других бурых углей [15]. Данные технического и элементного анализа исходных углей и фульвокислот приведены в табл. 1. Исследование совместного применения фракций битумов и фракций гуминовых веществ разных образцов углей, возможно, даст ответ на наличие синергизма в их биоактивности.

Выделение восков и смол (См) из БУТ проводили в соответствии со схемой на рис. 1. Экстракции битумов предшествовала стадия О-алкилирования бурого угля БУТ под воздействием ультразвука частотой 22 кНЗ [4, 16]. Воздействие ультразвуком значительно снижает продолжи-

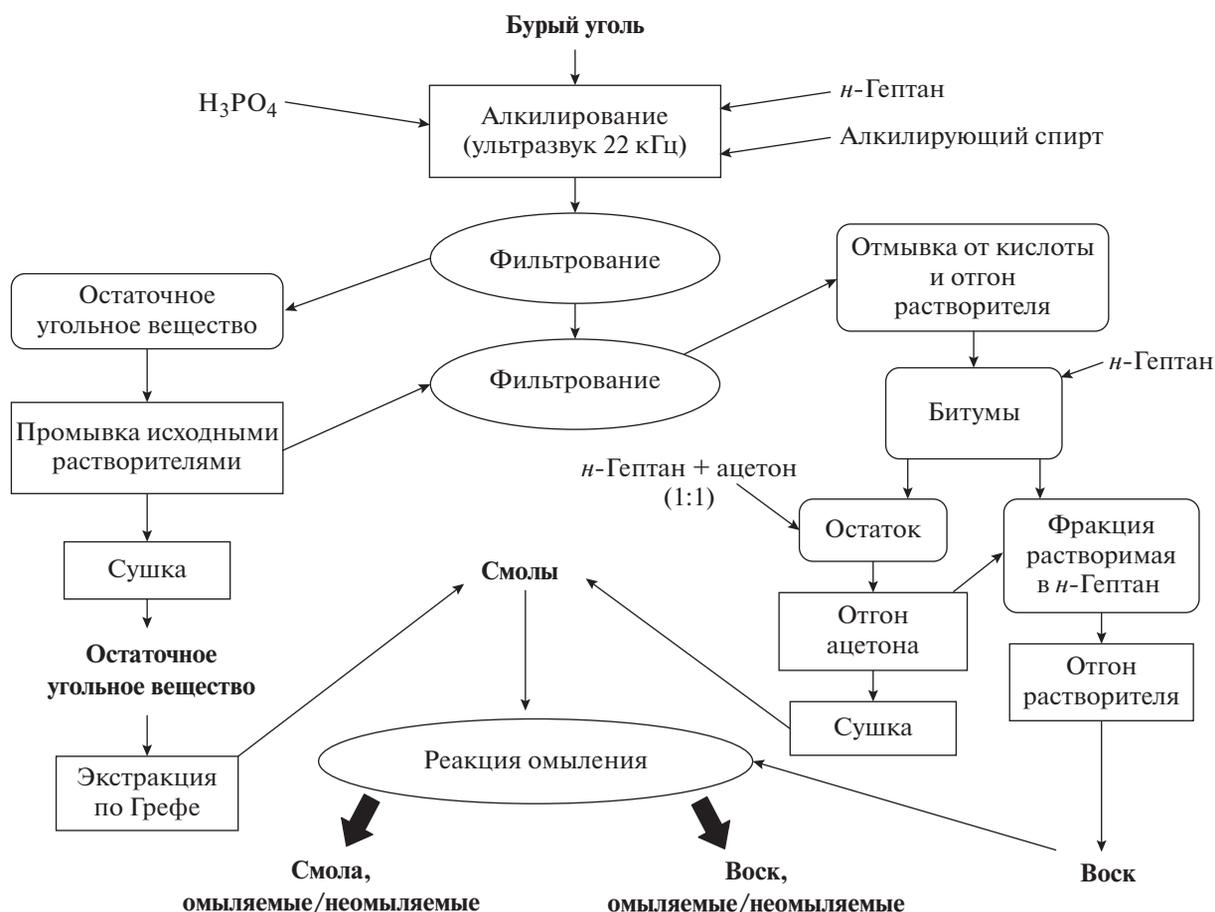


Рис. 1. Схема процесса алкилирования угля и получения восков и смол с последующим фракционированием их на омыляемые и неомыляемые составляющие.

тельность процесса алкилирования и увеличивает выход битумов (в условиях эксперимента [16, 17], с 39.1 до 56.4%). В качестве алкилирующего агента использовали *n*-бутанол, в качестве растворителя – *n*-гептан, в качестве катализатора – ортофосфорную кислоту. Полученные фракции битумов (воск и смола) дополнительно фракционировались в условиях реакции омыления (рис. 1).

Фульвокислоты извлекали из солянокислых растворов, полученных при осаждении ГК из водных растворов гумата калия по методике [15]. Схема процесса извлечения ФК представлена на рис. 2.

Групповой и компонентный состав исследуемых, предварительно высушенных до постоянной массы, образцов битумов и ФК изучали с привлечением методов ИК (FTIR)- и  $^{13}C$  ЯМР (CPMAS)-спектроскопии. Образцы битумов также исследовались методом хромато-масс-спектрометрии.

Запись ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье-спектрофотометре "Инфралюм-ФТ 801" при

разрешении  $4\text{ см}^{-1}$  с накоплением 16 сканов в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  в сухом КВr. Интерпретация спектров проводилась согласно работам [18, 19].

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Avance III 300* фирмы *Bruker* на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS).

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась на хроматографе *Agilent 6890N* с масс-селективным детектором *Agilent 5973* при условиях: капиллярная колонка *HP-5ms*; температура испарителя  $290^\circ\text{C}$ ; удаление растворителя 4 мин; деление потока 50:1; скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин; объем пробы для анализа 5.0 мкл; программируемое повышение температуры колонки от  $50^\circ\text{C}$  с выдержкой 3 мин до  $280^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C}$  мин; выдержка при  $280^\circ\text{C}$  – 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов

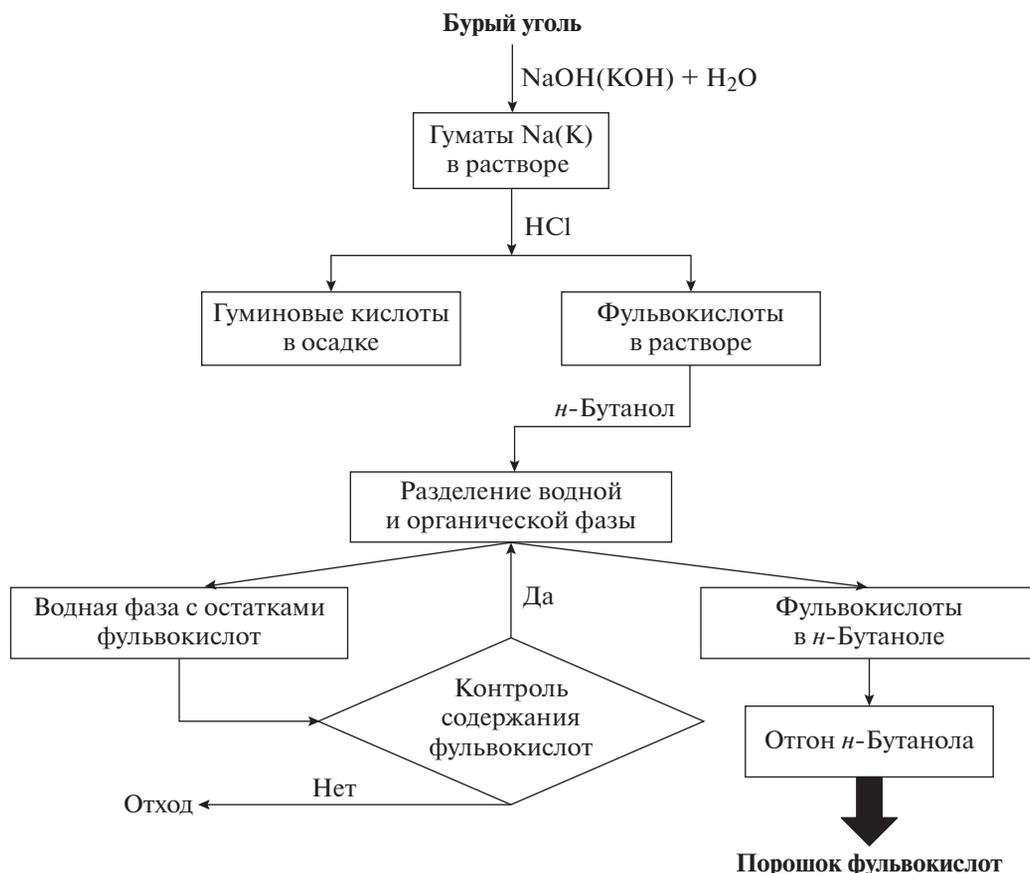


Рис. 2. Схема выделения фульвокислот.

осуществлялась с использованием библиотеки спектров *NIST-11* и *Wiley*.

Для исследования фитостимулирующей активности использовали полученные ФК и фракцию омыляемой составляющей смолы битумов (ОСм), так как данная фракция полностью растворима в воде. Для обработки семян пшеницы готовили водные растворы ФК (концентрации 0.00025% и 0.00038%); ФК (0.00025%) + ОСм (0.0005%); ФК (0.00038%) + ОСм (0.0005%). Выбор концентраций обусловлен результатами предварительных опытов.

Биологическую активность ФК, смеси ФК и ОСм определяли по величине индекса фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). ИФ – обобщающий индекс, вычисляется как средняя величина суммы показателей ДК, ВП и ЭП, выраженная в долях единицы:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ДК} + \text{ВП} + \text{ЭП})}{3 \cdot 100},$$

где ДК, ВП и ЭП – средние величины по трем лоткам (% к контролю) [20].

Для контрольного опыта семена обрабатывались дистиллированной водой (ИФ = 1.0). Величина рН растворов составляла 7–8.2 и находилась в допустимых пределах для использованной культуры. Семена проращивали в специальных растительных-лотках между слоями увлажненной фильтровальной бумаги. Повторность эксперимента трехкратная: по 50 семян в лотке для каждой концентрации используемых растворов и столько же для контроля. ЭП, ВП и ДК замеряли на 5 сут [21–23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для ИК-спектров поглощения выделенных ФК (рис. 3) характерно наличие интенсивных полос поглощения в интервале частот 3500–3400  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания водородосвязанных О–Н-групп; 2960 и 2870  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С–Н в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -группах; 1730  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С=О-кислот; 1620  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям С=C-связей; в области 1460–1380  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания связи С–Н в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -группах; 1240  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С–О-связи карбоновых кислот, сложных эфиров

и О–Н-связи фенолов. Менее интенсивные полосы поглощения в области 1100–1040 см<sup>-1</sup> – колебания С–О-спиртов, эфиров, а также могут относиться к оксидам кремния (Si–O) минеральной части фульвокислот [17, 18]. Интенсивные полосы в спектрах фульвокислот в области 2920, 2870, 1730 и 1240 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов, карбоновых кислот, спиртов и эфиров.

На ИК-спектрах выделенных смол (см. рис. 3) присутствуют наиболее интенсивные полосы поглощения в области 3650–3200 см<sup>-1</sup> – валентные колебания О–Н-групп спиртов и фенолов. Полосы поглощения в области 2920, 2850 см<sup>-1</sup> – валентные колебания СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп. Поглощение в области 1720 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний С=О-групп карбоновых кислот, эфиров. Полосу при 1560 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям С=C-связи моноароматических структур. Полосы поглощения в области 1475–1450 см<sup>-1</sup> характерны для деформационных колебаний СН<sub>2</sub>-групп, в области 1440–1400 см<sup>-1</sup> – деформационные колебания группы СН<sub>2</sub> в –СН<sub>2</sub>–СО алкановых цепочек, в области 1210 см<sup>-1</sup> – валентные колебания группы С–О в спиртах и фенолах. Интенсивный пик в области ≈1002 см<sup>-1</sup> характерен для валентных колебаний группы С–О в первичных и вторичных спиртах.

Данные <sup>13</sup>С ЯМР (CPMAS)- исследования приведены в табл. 2. Для ФК (рис. 4) свойственно более высокое содержание углерода карбонильных групп С=О (220–187 м.д.), карбоксильных и сложноэфирных групп СООН(Р) (187–165 м.д.),

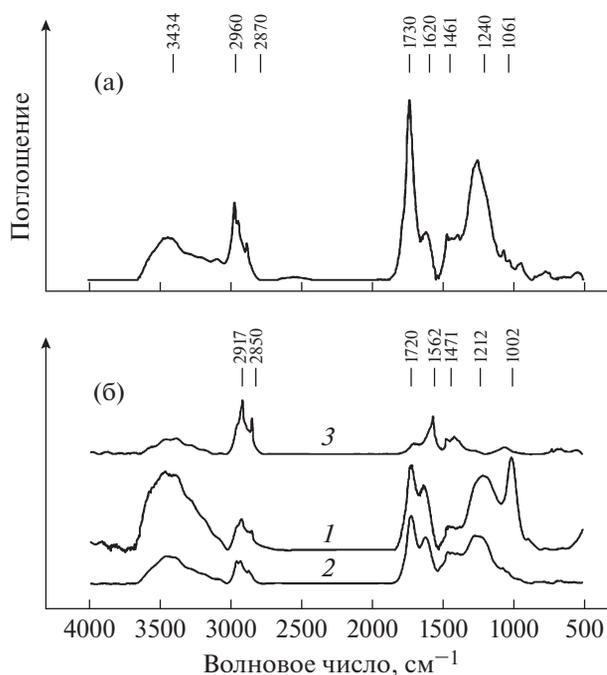


Рис. 3. ИК-спектры: (а) – фульвокислот; (б) – смолы (1), ее омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей.

алифатического углерода  $C_{alk}$  (48–5 м.д.) и более низкое содержание ароматического углерода  $C_{ar}$  (145–108 м.д.) и  $C_{ar-O}$  (165–145 м.д.) по сравнению с исходным углем. О преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов свидетельствует низкий параметр  $f_{ar/al} = 0.34$  (табл. 2). Структур-

Таблица 2. Интегральные интенсивности (%) спектральных областей спектров <sup>13</sup>С ЯМР (CPMAS) исследуемых образцов

Образец	220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5	$f_{ar/al}$
	C=O	COOH(R)	$C_{ar-O}$	$C_{ar}$	$C_{O-alk-O}$	$C_{alk-O}$	$C_{alk}$	
БУТСО								
Уголь	2.6	6	8.9	31.9	5.4	12.7	30.3	0.84
ФК Гум К	5.0	8.6	5.6	16.6	3.5	18.7	42.0	0.34
БУТ								
Уголь	1.2	3.4	6.6	24.6	5.5	20.4	38.3	0.48
Битум	3.1	4.0	2.9	9.2	3.2	13.8	61.8	0.15
Смолы	6.5	7.3	7.8	23.6	4.7	16.3	31.1	0.60
Фракция ОСм	5.6	7.4	6.7	20.5	4.4	17.4	35.8	0.47

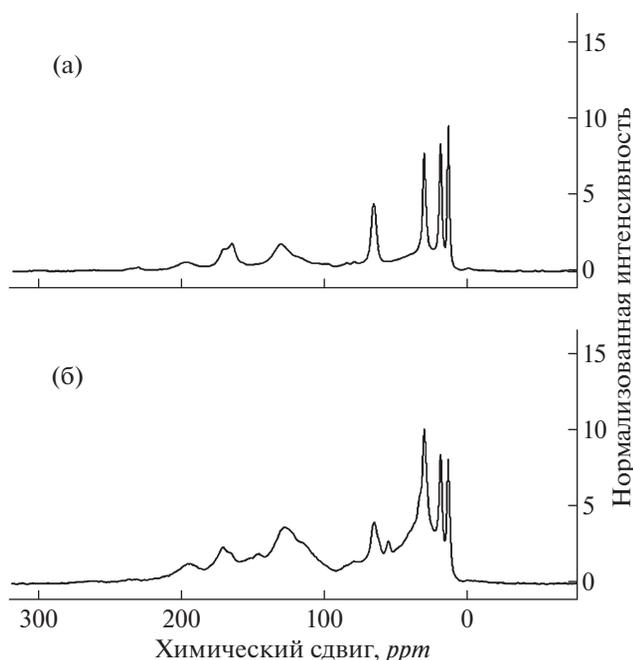


Рис. 4.  $^{13}\text{C}$  ЯМР- спектры: (а) – фульвокислот; (б) – омыляемой составляющей смолы битума.

но-групповые параметры рассчитывались по формулам [24]:

степень ароматичности  $f_{ar}$ , где

$$f_{ar} = C_{ar-O} + C_{ar};$$

степень алифатичности  $f_{al}$ , где

$$f_{al} = C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk};$$

Таблица 3. Биологически активные вещества в составе битума

Название вещества	Совпадение с <i>NIST 11</i> , %
Ferruginol	94
Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl (Sugiol)	94
Docosanoic acid	91
Tricosanoic acid	90
Podocarpa-8,11,13-triene-7 $\beta$ ,13-diol, 14-isopropyl	83
<i>n</i> -Tetracosanol-1	95
1-Heptacosanol	95
Behenic alcohol	95
Betulin	82

ароматичность/алифатичность  $f_{ar}/f_{al}$ , где

$$f_{ar}/f_{al} = (C_{ar-O} + C_{ar}) / (C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk}).$$

По данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) исследования, полученные битумы представлены преимущественно веществами алифатического характера, на что указывает низкий параметр  $f_{ar}/f_{al} = 0.15$  (см. табл. 2). Вещества ароматического характера концентрируются в смоляной составляющей битумов, и при фракционировании в условиях реакции омыления значительная их часть переходит в омыляемую составляющую смол (см. рис. 4) [16, 25].

При исследовании состава битумов бурого угля БУТ методом хромато-масс спектрометрии был идентифицирован ряд индивидуальных соединений [16, 25] (совпадение с *NIST 11* более 90%): *Tetradecanoic acid*, *Pentadecanoic acid*, *Hexadecanoic acid*, *Oleic acid*, *Octadecanoic acid*, *1-Heneicosanol*, *Octacosanol* и др. [25]. Среди идентифицированных соединений обнаружены биологически активные вещества (БАВ) [25, 26], некоторые из них (совпадение с *NIST 11* более 80%) представлены в табл. 3. В последнее время в мировой фармакологии наблюдается рост интереса к применению этих веществ, однако, в литературе очень мало число систематических работ по изучению их свойств и механизма воздействия на клетки живых организмов и растений. Известно, что БАВ проявляют противовирусную, антибактериальную, антиоксидантную активность, а также обладают противогрибковыми свойствами.

Результаты лабораторных испытаний фитостимулирующего действия растворов ФК и ФК+ОСм приведены в табл. 4. Видно, что обработка семян пшеницы растворами ФК (0.00025 и 0.00038%) положительно влияет на все ростовые показатели, ИФ равен 1.24 и 1.27 соответственно. При концентрации ФК 0.00025% энергия прорастания составляет 31% к контролю, при концентрации 0.00038% – всего 10%. Добавление к растворам фульвокислот ОСм практически не изменяет этот показатель (32 и 11% соответственно). Также обработка семян раствором ФК (0.00025%) и ОСм (0.0005%) не оказывает существенного влияния на рост ДК и ВП и, как следствие, на ИФ (1.24). Высокие показатели ДК и ВП при обработке семян пшеницы раствором ФК (0.00038%) и ОСм (60 и 80% к контролю) обуславливает более высокий ИФ (1.50). Вероятно, присутствие биологически активных веществ в составе экстракционных смол битумов усиливает фитостимулирующее действие фульвокислот.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, выделенные из естественно-окисленного тисульского бурого угля фульвокислоты преимущественно состоят из алифатических фрагментов, карбоновых

**Таблица 4.** Величины тест-функций фитоактивности препаратов на основе фульвокислот и экстракционных смол

Образец	Концентрация раствора, %		ДК	ВП	ЭП	ИФ
	ФК	ОСм				
ФК Гум К	0.00025	—	119.8	123.3	131.5	1.24
	0.00025	0.0005	117.0	124.2	132.6	1.24
	0.00038	—	129.5	144.2	110.2	1.27
	0.00038	0.0005	160.0	179.7	111.0	1.50

кислот, спиртов и эфиров. В составе битумов Тюльганского бурого угля идентифицированы биологически активные вещества (*Ferruginol*, *Sugiol*, *Betulin* и т.д.). Обработка семян растворами фульвокислот и фульвокислот с добавлением омыляемой смолянистой части битумов оказывает стимулирующее действие на прорастание семян пшеницы. Лабораторные испытания показали, что максимальную биологическую активность проявляют препараты, содержащие ФК (0.00038%) и ОСм (0.0005%). Дальнейшие исследования зависимости фитостимулирующей активности от концентрации ФК и ОСм будут способствовать созданию наиболее эффективных препаратов для сельскохозяйственных культур.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500124-2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белькевич П.И.* Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
2. *Белькевич П.И., Голованов Н.И.* Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
3. *Karabon V.* // *Fette-Seifen-Anstrichmittel*. 1981. Bd. 3. P. 113.
4. *Жеребцов С.И.* Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углеродизации: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2017. 317 с.
5. *Жеребцов С.И., Моисеев А.И.* // ХТТ. 2009. № 2. С. 12. [*Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 2. p. 71. <https://doi.org/10.3103/S0361521909020037>]
6. *Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаилов З.Р.* // ХТТ. 2022. № 4. С. 11. [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 4, p. 244. <https://doi.org/10.3103/S0361521922040085>] <https://doi.org/10.31857/S0023117722040089>
7. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry. Second Edition. N. Y.: John Wiley&Sons, Inc. 1994. 496 p.
8. *Кошелев А.В., Деревягина И.Д., Головкин В.Ф., Каабак Л.В., Епифанова О.А., Мамонтова С.П., Елев Ю.А., Глухан Е.Н.* // Химия и технология органических веществ. 2019. Т. 9. № 1. С. 25.

9. *Zanin L., Tomasi N., Cesco S., Varanini Z., Pinton R.* // *Frontiers in plant science*. 2019. vol. 10. Article number 675.
10. *Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A.* // *Sci. Hortic*. 2015. vol. 196. p. 15.
11. *Braziene Z., Paltanavicius V., Avizienyte D.* // *Environmental Research*. 2021. vol. 195. Article number 110824.
12. *Kamel S.M., Afifi M.M.I., El-shoraky F., El-Sawy M.M.* // *International Journal of Phytopathology*. 2014. vol. 3. no. 2. p. 101.
13. *Qin Y., Zhu H., Zhang M., Zhang H., Xiang C., Li B.* // *Molecules*. 2016. vol. 21. no 10. p. 1363.
14. *Anjum S.A., Wang L., Farooq M., Xue L., Ali S.* // *J. Agron. Crop Sci*. 2011. vol. 197. p. 409.
15. *Малышенко Н.В., Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Захаров Н.С., Шпакодраев К.М., Исмаилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 5. С. 526.
16. *Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаилов З.Р.* // ХТТ. 2021. № 5. С. 45. [*Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 5, p. 312. <https://doi.org/10.3103/S0361521921050050>] <https://doi.org/10.31857/S0023117721050054>
17. *Шпакодраев К.М.* Выделение и идентификация компонентного состава фракций буроугольных битумов Тюльганского бурого угля: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХТ СО РАН, 2022. 155 с.
18. *Беллами Л.Дж.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
19. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 216 с.
20. *Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А.* // *Агрохимия*. 2012. № 6. С. 50.
21. *Вавилов П.П., Гриценко В.В., Кузнецов В.С.* Практикум по растениеводству. М.: Колос, 1983. 352 с.
22. ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
23. ГОСТ Р 54221–2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
24. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
25. PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)
26. PubMed (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov>)