

УДК 541(64+49)

ПОЛИКОМПЛЕКСНЫЕ РЕЦЕПТУРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОЧВ ОТ ДЕГРАДАЦИИ

© 2021 г. И. Г. Панова^{а,*}, Л. О. Ильясов^а, А. А. Ярославов^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: igran@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

В обзоре обсуждается использование полимеров для борьбы с деградацией почвы, вызванной ветровой и водной эрозией. Описана история вопроса, текущее состояние дел с эрозией почвы в мире и в Российской Федерации, традиционные способы контроля эрозионных процессов, природные и синтетические структурообразователи почвы (почвенные кондиционеры). Особое внимание уделено традиционным кондиционерам, полиакриамиду и его производным, а также кондиционерам, полученным из интерполиэлектrolитных комплексов – продуктов взаимодействия противоположно заряженных ионных полимеров. Представлены результаты лабораторных экспериментов, полевых испытаний и практического применения кондиционеров. Подробно описан новый тип почвенных кондиционеров на основе интерполиэлектrolитных комплексов, рассмотрены перспективы их применения в противозерозионных технологиях.

DOI: 10.31857/S2308114721020060

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из главных проблем мирового земельного фонда является деградация сельскохозяйственных земель [1–3]. Причины ухудшения качества почв различны. В первую очередь, это естественные процессы водной и ветровой эрозии. Под этим термином понимают разрушение верхних, наиболее плодородных горизонтов и подстилающей почвообразующей породы поверхностными водами и ветром [4, 5]. Наибольших размеров эрозия почвы достигает на распаханых землях, особенно на почвах легкого механического состава [6]. В последнее время роль эрозионных факторов в деградации земель заметно возросла вследствие изменения глобальных климатических условий [7]. В дополнение к природным факторам развитие эрозии усугубляется неосмотрительной хозяйственной деятельностью человека: нарушением правил агротехники, избыточным (неконтролируемым) выпасом скота, вырубкой охранных лесов, распаханьем склонов, изъятием плодородных почв под строительство [8].

По данным Программы Организации Объединенных Наций по окружающей среде [9] деградация подвергается треть поверхности Земли, что влияет на жизнь более 1 млрд человек более чем в ста странах. Только из-за эрозии ежегодно из

сельскохозяйственного оборота выпадает 6–7 млн гектаров [10]. Одним из глобальных последствий эрозионных процессов является образование антропогенных пустынь. Их площадь постоянно увеличивается, и к концу 2000-х годов она превысила 9 млн кв. км, что составляет 7% всего земельного фонда планеты и треть от общей площади пустынь [11].

В России деградации подвержено более трети сельскохозяйственных земель [12]. Деградация распространилась на самые плодородные и ценные почвы – черноземы, составляющие более 40% всей площади пахотных угодий страны. В центральной части России 34% пахотных земель и 51% пастбищных площадей подвержены водной эрозии; 18 и 15%, соответственно, воздушной эрозии; ежегодный смыв почвы с обрабатываемых земель составляет 0.56 млрд т [12]. Антропогенное опустынивание частично охватило около 100 млн га в пределах 35 регионов России [13]. Так, на территории республики Калмыкия сформировалась первая, и пока единственная, пустыня Европы [14].

Хотя почву и принято считать возобновляемым ресурсом, для естественного формирования (восстановления) ее верхнего слоя в 2 см требуется от 300 до 1000 лет [15]. Иными словами, возобновление почвы происходит за время жизни нескольких поколений. В связи с этим, защита и ра-

циональное использование почвенных ресурсов становится важнейшим элементом современной политики управления национальным природным фондом, охраны окружающей среды и развития агропромышленного комплекса.

Во многих странах ведутся работы по созданию эффективных способов стабилизации почв и грунтов, использование которых могло бы предотвратить или хотя бы уменьшить наносимый эрозией ущерб. Ниже перечислены основные меры по борьбе с эрозией почв.

Биологические методы — искусственное лесонасаждение, создание ветрозащитных и водорегулирующих лесополос, защита зеленых оазисов, водоохранные лесные насаждения вокруг прудов и водоемов, лесовозобновление [16–18]. Такие методы дешевы и экологически безопасны, однако формирование лесополос и тем более лесных массивов требует довольно длительного времени.

Методы рационального земледелия с заметно меньшим механическим воздействием на почву (прямой посев и мульчирующий посев), введение почвозащитных севооборотов, полосное размещение культур, контурная обработка почвы и другие [19, 20]. Эти методы обладают рядом преимуществ, однако темпы их внедрения отстают от ожидаемых, что связано с традиционной консервативностью фермерских хозяйств, ограниченным доступом к финансовым ресурсам для покупки нового оборудования и материалов, отсутствием необходимой информации и рядом других причин [21].

Механические методы — покрытие почвы соломными циновками, металлическими и полимерными сетками и пленками, трехмерными ячеистыми конструкциями (георешетками), пластиковой и природной мульчей и другое [22, 23]. Однако такие конструкции не отличаются прочностью, неустойчивы в кислых почвах, осложняют посадочную работу и могут повредить росту растений.

Инженерно-технические методы — водосберегающие технологии орошения с использованием современных энергосберегающих технологий, засев с воздуха с целью восстановления растительного покрова, водозадерживающие валы и каналы, устройство плотин и запруд в оврагах [24, 25]. Данные методы не всегда применимы в труднодоступных районах, часто малоэффективны, требуют выделения больших территорий.

Химические методы, включающие использование различных веществ для стабилизации почв: нефтеотходов, водно-битумных смесей, силикатов, бентонитовой глины и другое [26–28]. Нефтеотходы и битумные смеси оказывают негативное воздействие на окружающую среду, силикатные композиции закисляют почву и снижают ее биопродуктивность, глинистые материалы не

обеспечивают требуемого влагопоглощения (вагоудержания).

Особняком в этом списке стоят стабилизаторы почв на основе полимеров. Последние представляют интерес по ряду причин: большого выбора коммерчески доступных образцов разного химического состава и пространственной организации (архитектуры), растворимости в воде, химической устойчивости в широком интервале температуры, приемлемой цены.

ПЕРВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ

Полимеры начали использовать для защиты почв от эрозии в 50-х годах XX столетия. На первом этапе основные работы выполнялись с участием природных полимеров — полисахаридов, имеющих родственную с почвенным органическим веществом структуру. В частности, были протестированы соли альгиновой кислоты, их эффективность оказалась невысокой: приемлемого результата удалось достичь лишь при внесении нескольких тонн полимера на гектар [29–31]. В дополнение к этому, такое количество альгината заметно снизило доступное растениям содержание азота в почве до уровня дефицита. В число первых полимерных стабилизаторов вошли также производные целлюлозы: ацетилцеллюлоза, метилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза [29, 31–33]. Эти полимеры связывались с органическими частицами почвы (илом) и с минеральными (глинистыми) компонентами, что в конечном итоге способствовало формированию крупных почвенных агрегатов. Общим свойством всех полисахаридов была высокая скорость деструкции под действием почвенной микрофлоры, что заметно снижало структурирующий эффект таких полимеров.

Позднее в масштабные исследования по стабилизации почвы были активно включены синтетические полимеры, первые коммерческие образцы которых получили собирательное название “Krilium” и представляли собой сополимеры малеиновой кислоты с винилацетатом или изобутиленом и гидролизованный полиакрилонитрил [34].

Такие (со)полимеры относятся к большой группе “искусственных структурообразователей (кондиционеро́в)” или “soil conditioners” в англоязычной литературе. Под этими терминами понимают любое синтетическое или химически модифицированное природное вещество (не только полимер), которое стабилизирует почвенные агрегаты и(или) благоприятно воздействует на структуру и(или) физические свойства почв. В Советском Союзе наибольшее распространение получили структурообразователи гидролизованного ПАН (его вариации с разной долей карбоксильных групп) и поливиниловый спирт. Результаты лабораторных и полевых испытаний поли-

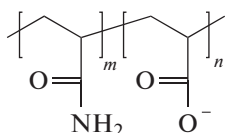
меров-структурообразователей на территории бывшего СССР и достижения советских ученых в этой области обобщены в книге А. Кульмана “Искусственные структурообразователи почвы” [35] и монографии А.В. Смагина “Теория и практика конструирования почв” [36].

В достаточно типичном способе нанесения полимеры распределяли на глубину от 10 до 30 см почвенного слоя и перемешивали для структурирования в объеме. Многочисленные исследования показали, что синтетические полимеры положительно воздействуют на структуру почвы в дозах 0.1–1.0% от массы сухого субстрата [37]. Обработка полимерами снижала долю пылеватых, т.е. относительно мелких фракций в почве с высоким содержанием ила и глины и увеличивала на 20–300% содержание агрономически ценных водопрочных агрегатов размером 0.25 мм и выше [38, 39]. На поверхности песка и песчаных почв происходило формирование тонких корок, которые обеспечивали защиту почвы и грунта от воздушной эрозии, но вместе с тем размывались потоками воды.

Несмотря на общие оптимистичные результаты, подавляющая часть коммерческих полимеров не пользовалась должным спросом на рынке из-за их высокой на тот момент стоимости, большого расхода, достигавшего от сотен килограммов до нескольких тонн полимера на гектар, и невоспроизводимости результатов при обработке почв различной текстуры. К концу XX века в качестве основного синтетического структурообразователя (кондиционера) начал рассматриваться полиакриламид (ПАМ), стабильно демонстрировавший высокую эффективность в улучшении физического состояния почв сельскохозяйственного назначения и уменьшении их водной и ветровой эрозии.

ПОЛИАКРИЛАМИДНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ ПОЧВЫ

Термин “полиакриламид” свободно используется в литературе для описания любого (со)полимера с акриламидными звеньями в цепи. На рынке представлено большое разнообразие ПАМ различного состава: неионных, анионных и катионных со статистическим или блочным распределением звеньев в макромолекуле. В качестве структурообразователей агропочв используются, как правило, анионные ПАМ линейного строения – гидролизованый ПАМ и сополимеры акриламида и акриловой кислоты с варьируемой степенью полимеризации и плотностью ионных групп вдоль цепи [40, 41]:



В начале 90-х годов прошлого века появились статьи, в которых был описан новый способ модификации почвы полимерным кондиционером, согласно которому ПАМ растворяли в поливной воде и полученный раствор использовали для орошения в борозде, иногда применяли суспензию, полученную добавлением гипса к водному раствору ПАМ (рис. 1) [42–45]. Это был идеологический и технический прорыв в использовании почвенных кондиционеров в сельском хозяйстве. Вместо того чтобы вносить полимер в распаханное поле на глубину от 10 до 20 см, требовалось всего лишь приготовить его водный раствор и нанести поверх обрабатываемой площади. Сообщали о впечатляющем 97%-ном снижении потери сильно разрушаемой илово-суглинистой почвы после ее обработки анионным ПАМ, при этом полимер проникал на глубину не более 5 мм, именно в этом тонком приповерхностном слое прослеживалось улучшение структурного состояния почвы [43]. В январе 1995 года Министерство сельского хозяйства США выпустило временный стандарт использования ПАМ для защиты почв от эрозии при поливе в борозде [46]. Уже в 1996 году по этому стандарту в США было обработано около 200 тыс. га пахотных земель, что позволило спасти от эрозии при искусственном поливе около 10 млн тонн почвы. Накопленный опыт по тестированию рецептур ПАМ в лабораторных и полевых условиях отражен в ряде исчерпывающих обзоров [47, 48].

Один из основных критериев эффективности работы полимерных рецептур касается нормы расхода полимера (и тесно связанной с этим показателем концентрацией раствора ПАМ). И здесь приходится констатировать отсутствие согласованного подхода авторов в этом принципиальном вопросе. В рекомендациях Департамента транспорта США 2008 г. [49] оптимальной считается норма расхода 2/3 фунта ПАМ на 1 акр почвы, что эквивалентно норме расхода 0.75 кг ПАМ на гектар. Авторы некоторых работ [50–52] пишут об экономически обоснованной норме расхода 20 кг/га; норма расхода увеличивается до 40 кг/га [53] и может достигать 100 кг/га [54]. Также они сообщают об эффективности применения 0.5–1.0% водных растворов ПАМ для закрепления почвы при норме расхода 10 л/м² или 500–1000 кг/га [55, 56]. Таким образом, норма расхода представляет собой ориентировочный показатель, который сильно зависит от свойств полимера и обрабатываемой почвы, может быть как меньше, так и больше “среднестатистического”.

Представленное выше относится к обработке почвы с целью предотвращения водной эрозии. Что касается борьбы с ветровой эрозией, картина получается столь же неоднозначная. В работе Д.В. Армбруста 1999 г. [57] было показано резкое сокращение потери (до 2%) суглинистой почвы



Рис. 1. Защита почвы путем нанесения водной суспензии ПАМ–гипс (слева), воды (в центре, контроль) и водного раствора ПАМ (справа). Использовано с разрешения издательства “American Society of Agricultural and Biological Engineers”, copyright D.C. Flanagan et al. (2002) [45].

после ее обработки рецептурой ПАМ с нормой расхода 1.4–22.4 кг/га. Независимо от количества внесенного полимера, образовавшаяся на поверхности почвы корка сохранялась при действии ветра со скоростью 13.4 м/с (~50 км/ч). Дж.Дж. Хе в своей работе 2008 г. [58] описывает обработку суглинистых почв Монголии рецептурой ПАМ с нормой расхода 20 и 40 кг/га. Обработанная почва была подвергнута в течение 20 мин действию воздушного потока со скоростью 14 м/с (~50 км/ч); потери почвы составили от 2 до 18% в зависимости от содержания в ней глины и влажности. В модельном исследовании песок с размером зерен 0.25–1.50 мм обрабатывали рецептурой ПАМ с нормой расхода от 0.050 до 0.375 г/м² или 0.50–3.75 кг/га [59]. После высушивания образцов на поверхности песка формировались полимер-песчаные покрытия (корки), которые в течение 3 мин подвергали действию потока воздуха со скоростью 27.5 м/с (~100 км/ч). Даже минимальное количество добавленного полимера заметно (почти на два порядка) уменьшало количество унесенного ветром песка.

Механизм стабилизирующего действия полимеров, в том числе ПАМ, подробно обсуждается в литературе. Было показано, что совокупный результат зависит в основном от двух факторов: во-первых, свойств почвенного субстрата, прежде всего химической природы преобладающих минералов, и способа укладки частиц в составе твердой фазы; во-вторых, свойств и количества внесенного полимера. На поверхности почвенных частиц есть области (сайты) с различной аффинностью [60–62], участвующие в связывании водо-

растворимых полимеров. Неионогенные полимеры взаимодействуют с минеральными и органическими частицами почвы за счет водородных связей и вандерваальсовых сил. Катионные полимеры электростатически адсорбируются на отрицательно заряженных сайтах частиц; анионные полимеры связываются с катионными сайтами частиц через поливалентные ионы металлов либо адсорбируются на имеющихся в небольшом количестве катионных сайтах (рис. 2) [63–65].

В частности, учитывая такой механизм связывания с почвой полианионов, было показано, что совместное использование анионного ПАМ и гипса (или фосфогипса) в ряде случаев оказывается более эффективным для уменьшения стока и эрозии почв по сравнению с использованием одного ПАМ [65–67]. Гипс обеспечивает высвобождение Ca²⁺ в почвенный раствор и обмен между Na⁺ на поверхности частицы почвы и Ca²⁺ в почвенном растворе [68]. Благодаря этому, он способствует взаимодействию анионных полиэлектролитов, в том числе ПАМ, с почвенными коллоидами.

Отмечено [35, 69], что полимеры с функциональными группами преимущественно взаимодействуют с глинистыми частицами в составе почв из-за большего количества заряженных сайтов на их поверхности. В результате происходит изменение поверхностных и коллоидных свойств почвенных частиц, формирование межчастичных полимерных мостиков, что приводит к закреплению структуры почвенных агрегатов и повышает сопротивление частиц смещению при естественных и искусственных механических нагрузках, в

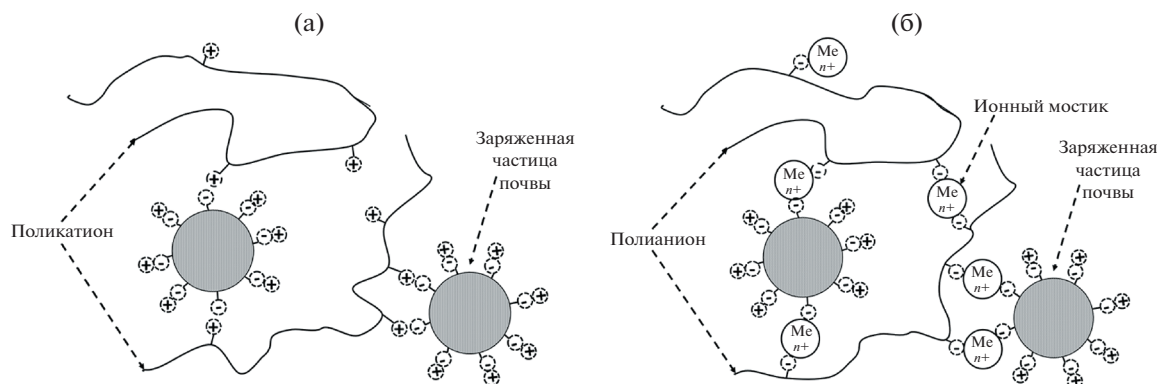


Рис. 2. Механизм взаимодействия катионных (а) и анионных полимеров (б) с частицами почвы.

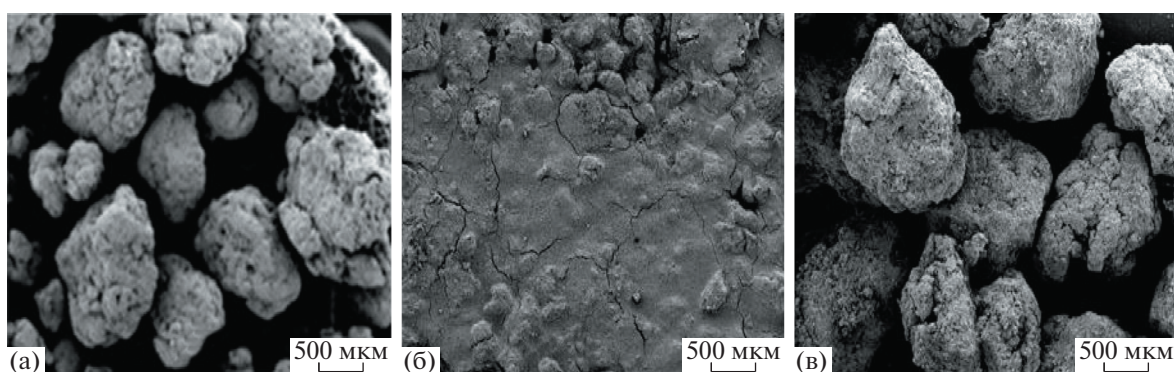


Рис. 3. Микрофотографии агрегатов тяжелосуглинистой почвы (чернозема) до (а), после обработки водой (б) и после закрепления катионным полимером и последующей обработки водой (в). Использовано с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.”, copyright I.G. Panova et al. (2020) [99].

том числе размыванию водой (рис. 3). Влияние типа заряженных групп в полимере на его связывание с отрицательно заряженными частицами глины предсказуемо уменьшается в ряду катионный > неионный > анионный [70]. Столь же ожидаемо эффективность связывания полимера повышается с ростом его ММ [63]. Адсорбция анионного ПАМ зависит от природы глинистых частиц, например иллит – один из минералов в составе глин – сорбирует в 200–400 раз больше полимера, чем другой глинистый минерал смектит [70]. При связывании с почвой анионный ПАМ адсорбируется преимущественно на внешних поверхностях почвенных агрегатов [71]. Присутствие органического вещества в почве снижает адсорбцию полимера, по-видимому, за счет конкурентного “мостикового” связывания органического вещества с активными сайтами на поверхности минеральных частиц через ионы поливалентных металлов [72].

При обработке полимерами неструктурированного песка и грубодисперсных песчаных почв на поверхности формируется защитная композиционная корка, в которой частицы субстрата

“склеены” друг с другом полимерными пленками (рис. 4).

На сегодняшний день ПАМ остается препаратом выбора для обработки почв сельскохозяйственного назначения, хотя у него есть ряд существенных недостатков. Главным из них является присутствующий в ПАМ незаполимеризованный мономер – акриламид. ПАМ нетоксичен для людей, животных, рыб или растений, в то время как мономер может проникать в организм при вдыхании и попадании на кожу и вызывать нейротоксическое, канцерогенное и мутагенное действие [73, 74]. В промышленно выпускаемых ПАМ предельно допустимое содержание остаточного акриламида не превышает 0.05% от массы продукта. Однако для поддержания структурирующего действия полимера требуется регулярная обработка почвы полимером. Поэтому следует ожидать накопления ПАМ в почве и поддержания стабильной концентрации акриламида в сточных водах. Кроме того, ПАМ в водном окружении спонтанно гидролизует с образованием аммиака и звеньев акриловой кислоты [40, 75], что может вли-

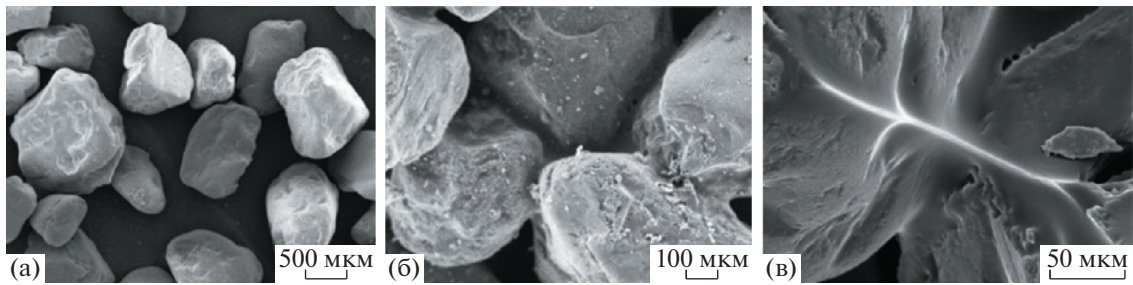


Рис. 4. Песок до (а) и после обработки водным раствором катионного полимера (б, в).

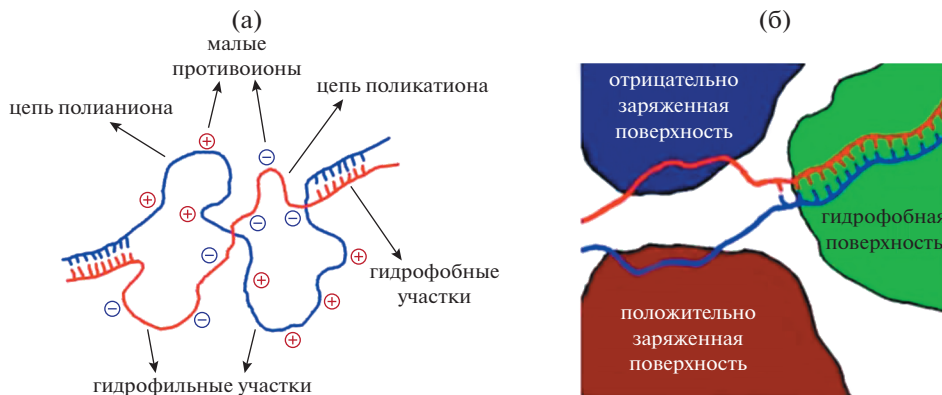
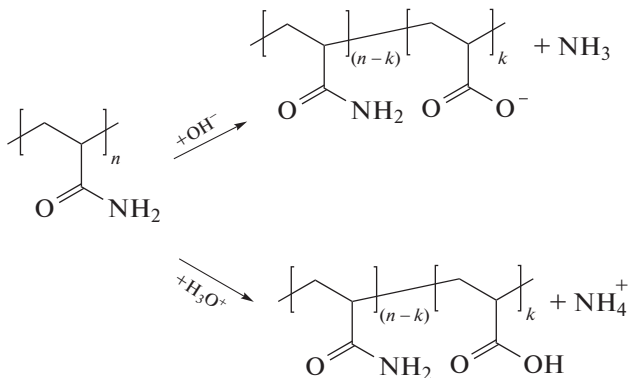


Рис. 5. Интерполиэлектролитный комплекс (а) и его связывание с частицами почвы (б) (схематическое изображение). Использовано с разрешения издательства “Elsevier”, copyright A.V. Zezin et al. (2015). Сделан перевод на русский язык [78].

ять на его способность связываться с частицами почвы [41, 76]:



Перечисленные проблемы требуют поиска новых решений, способных заменить технологию ПАМ на рынке почвенных кондиционеров.

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПРОТИВОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОЧВ И ГРУНТОВ

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), сформированные из двух линейных противоположно

жно заряженных полимеров катионного и анионного, впервые были описаны более 50 лет назад. В зависимости от заряд-зарядового соотношения компонентов могут быть получены: нерастворимые в воде стехиометричные поликомплексы и нестехиометричные поликомплексы, несущие избыточный положительный либо отрицательный заряд, которые растворимы в воде и водно-солевых растворах. Фактически поликомплексы представляют собой блок-сополимеры, содержащие протяженные гидрофильные и гидрофобные блоки (рис. 5а). Первые представлены разобщенными участками противоположно заряженных полимерных цепей, вторые двутажевыми последовательностями, сформированными катионными и анионными звеньями обоих полимеров [77, 78].

Полифункциональная природа ИПЭК позволяет им выступать в качестве эффективных связующих различных коллоидных дисперсий и сыпучих тел, включая почву и грунты. Выше отмечалось [60–62], что на поверхности почвенных частиц присутствуют сайты различной аффинности. Гидрофильные блоки поликомплексов связываются с противоположно заряженными областями на поверхности частиц почвы и склеивают

их (рис. 5б). Гидрофобные блоки вызывают тот же эффект, но только в отношении гидрофобных участков склеивающихся частиц (последние в большом количестве присутствуют на поверхности многих почвенных частиц [60]).

Исторически первыми в качестве структурообразователей были использованы стехиометрические комплексы [78, 79]. Такие комплексы нерастворимы в воде, для их нанесения на поверхность почвы были разработаны два подхода. Первый (двухрастворный) заключается в последовательном нанесении двух водных растворов противоположно заряженных полимеров в эквивалентном соотношении. ИПЭК образуется в момент нанесения второго раствора на поверхность, предварительно пропитанную первым раствором. Согласно второму (однорастворному) способу, конечная рецептура получается путем смешивания водных растворов катионного и анионного полимеров в присутствии низкомолекулярного электролита (соли). При таком подходе электростатическое взаимодействие между обоими полимерами экранируется малыми противоионами, что позволяет получить гомогенный водно-солевой раствор двух не взаимодействующих полимеров, который и наносится на поверхность почвы. Вымывание соли атмосферными осадками или в ходе искусственного орошения (ирригации) инициирует образование ИПЭК.

В обоих случаях при высыхании почвы, пропитанной полимерным раствором (или растворами), происходит формирование композиционных полимерно-почвенных покрытий либо на поверхности почвы, либо на поверхности почвенных агрегатов, которые защищают почвы различной текстуры от ветровой и водной эрозии. Существенно, что полимерно-почвенное покрытие проницаемо для воды и воздуха и не ухудшает аэрации нижних необработанных слоев [78]. Для получения рецептур можно использовать коммерчески доступные ионные полимеры (полиэлектролиты): гидролизированный ПАН, полиакриловую кислоту (ПАК), карбоксилатные латексы, аминоксодержащие мочевино-формальдегидные олигомеры (МФО), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), полиимины, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), лигносульфонат, соли гуминовых кислот, хитозан и другие.

Экспериментальным путем были подобраны оптимальные условия приготовления полимерных рецептур и их нанесения на обрабатываемую поверхность. Наиболее часто используемые рецептуры представляют собой 1–2 мас. % водные растворы полимеров или смесей двух полимеров с нормой расхода 1–2 л/м² [78], что суммарно составляет от 100 до 400 кг полимера на 1 га. При этом результат может сильно зависеть от типа обрабатываемой почвы (грунта), химического со-

става и ММ полимера или размера полимерных частиц, если подразумеваются полимерные дисперсии. Количество наносимой рецептуры может меняться как в сторону уменьшения (например, при использовании полимеров с высокой ММ), так и в сторону увеличения (например, в случае грубых полимерных дисперсий).

Однорастворная рецептура ММ-1 – водный раствор гидролизованного ПАН (1 мас. %), ПДАДМАХ (1 мас. %) и КNO₃ (5 мас. %) – была использована для закрепления песчаного грунта с частицами размером менее 0.25 мм [80–82]. При нанесении стехиометричных ИПЭК формировались корки, которые выдерживали механическую нагрузку до 2.5 кг/см² (25 кН/м²), что в 1.5–2 раза превышало разрушающую нагрузку покрытий, сформированных частицами грунта и индивидуального полимера (гидролизованного ПАН либо ПДАДМАХ). В течение 20 мин атмосферные осадки интенсивностью 20 мм/ч практически не влияли на механическую прочность покрытий. При действии ветра со скоростью 7.5–30.0 м/с (т.е. вплоть до 100 км/ч) количество унесенного грунта не превышало 0.05 г/см², что было в 60–100 раз меньше уноса грунта с незакрепленных полимерами образцов. В реальных условиях (на открытой местности) устойчивость защитных покрытий к атмосферному воздействию сохранялась, по крайней мере, в течение года.

Стехиометричные ИПЭК из анионной ПАК и катионного ПДАДМАХ заметно улучшали качество земель сельскохозяйственного назначения [83, 84]. Обработка ИПЭК приводила к укрупнению почвенных частиц и увеличению доли агрономически ценных агрегатов размером >0.25 мм до 65%. Индивидуальные полимеры также способствовали агрегации почвы, но гораздо в меньшей степени.

Однорастворная рецептура, близкая по составу к ММ-1, была протестирована в Японии на предмет стабилизации неструктурированного (песчаного) грунта [85] с нормой расхода 1–3 л/м². Корки, образовавшиеся после высушивания, были подвергнуты водной эрозии в лабораторных условиях: осадки интенсивностью 70 мм/ч направлялись на образцы в течение 2 ч. Потеря почвы уменьшалась с увеличением количества нанесенного поликомплекса и составила 3 г/м² для нормы расхода полимерной рецептуры 3 л/м².

Интересные примеры использования местного сырья для производства рецептур ИПЭК описаны в работах латвийских ученых [86, 87]. Основой создания ИПЭК послужил анионный лигносульфонат, распространенный коммерческий продукт переработки древесины, в качестве катионного полимера были использованы олигомерные амины и поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилат. Общая концентрация полимеров состав-

ляла 22 мас. % с нормой расхода 1.5–3.0 л/м². Таким образом, на 1 га поверхности наносили до 6 т полимеров, что, по-видимому, было связано с плохой растворимостью лигносульфоната. Однако столь впечатляющий расход компенсировался низкой стоимостью полимера, полученного на предприятиях местной промышленности. Полимерно-почвенные покрытия толщиной 5–10 мм успешно противостояли действию ветра (вплоть до скорости 25 м/с) и дождя, снижая унос почвы на 20–25% после семикратного воздействия воздушного потока и на 30–45% при однократном дождевании.

Стехиометричные ИПЭК из КМЦ и аминоксодержащих МФО были использованы для подавления распространения мелкодисперсного песка на территории высохшего Аральского моря. Формирование 5 мм корки на поверхности солончака и бархана блокировало эрозию при порывистом ветре, продолжавшемся в течение 5 ч, в то время как на необработанных полимерной рецептурой участках унос песка составлял 30–40 см по высоте [88].

Структурирование почвы в условиях опустынивания описано в работах [89, 90]. Обработка почвы рецептурой ИПЭК из двух полисахаридов – катионного хитозана и анионного альгината (либо анионной КМЦ) – привела к повышению механической прочности почвенных агрегатов в 1.5–2 раза по сравнению с обработкой индивидуальными полимерами и повысила влагостойкость и водопроницаемость почвы.

Стехиометричные ИПЭК широко применялись для ликвидации последствий техногенных катастроф, связанных с выбросом большого количества токсичных веществ и их последующего осаждения на прилегающих территориях. Начало такому использованию ИПЭК было положено в 1986 году при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС [91]. Обработка поверхности почвы в зоне отчуждения АЭС рецептурой МТ-1 позволила снизить удельную активность аэрозоля в потоке воздуха над почвой в 10–50 раз и продемонстрировало эффективность предложенного подхода для предотвращения миграции радионуклидов.

Позднее эта же технология с добавлением бентонитовой глины – эффективного минерального сорбента тяжелых металлов – была использована для фиксации радиоактивных элементов, образовавшихся после аварии на АЭС Фукусима-1 в Японии. После формирования поверхностной полимерно-почвенной корки толщиной 5 мм и ее последующего механического удаления степень дезактивации территории составила 91–96% [92].

НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПРОТИВОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОЧВ И ГРУНТОВ

В последние годы растет интерес к нестехиометричным интерполиэлектродитным комплексам, которые в отличие от стехиометричных формируют прозрачные или дисперсионно-устойчивые растворы (суспензии) [93]. Это создает новые возможности использования нестехиометричных ИПЭК для решения природоохранных задач, поскольку позволяет работать с термодинамически и (или) кинетически стабильными рецептурами. При этом отпадает необходимость двукратного полива территории, как того требует двухрастворная технология, и практически исключается избыточное засоление почвы, что типично при использовании однорастворной технологии (детали см. выше).

Первыми для обработки почвы были предложены отрицательно заряженные нестехиометричные ИПЭК из анионной ПАК и катионного ПДАДМАХ [94]. Такие комплексы формируют устойчивые водные дисперсии при условии, что доля анионных групп ПАК, нейтрализованных катионными группами ПДАДМАХ, не превышает 40%. Позднее были описаны поликомплексы, сформированные анионными гуматами калия и ПДАДМАХ [95–97]. Водные растворы таких комплексов в зависимости от состава гомогенны или представляют собой тонкие дисперсии, которые сохраняют устойчивость, т.е. не агрегируют и не расслаиваются, при всех соотношениях компонентов. Такое свойство является привлекательным с практической точки зрения, поскольку позволяет получать комплексы требуемого состава, что важно для почв различного происхождения и морфологии. Дополнительный интерес к таким рецептурам связан с тем, что гуматы калия широко применяются в агрохимии в качестве удобрений для почв с низким содержанием органических веществ и иммуностимуляторов для растений [98].

Рецептуры нестехиометричных ИПЭК нанесли на поверхность почвенных субстратов в виде 1 мас. % растворов (суспензий) с нормой расхода 2–3 л/м², что соответствовало 200–300 кг полимера на 1 га. Таким путем стабилизировали кварцевый песок [95, 96] и дерново-подзолистую супесчаную почву [94, 97]. Формирование поверхностной корки, состоявшей из полимера и частиц песка (почвы), предотвращало унос песка (почвы) при скорости ветра до 12–15 м/с (рис. 6).

Наиболее прочные корки создавались нестехиометричными ИПЭК с избытком катионного полимера. В качестве примера на рис. 7а представлены данные по прочности корок, полученных

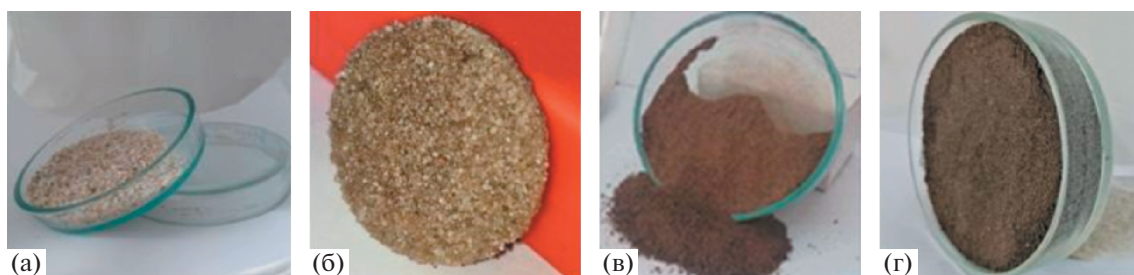


Рис. 6. Кварцевый песок (а) и корка, полученная обработкой песка раствором нестехиометричного ИПЭК (б), дерново-подзолистая супесчаная почва (в) и корка, полученная обработкой почвы раствором нестехиометричного ИПЭК (г); ПАК–ПДАДМАХ / нестехиометричный ИПЭК (1/3). Использовано с разрешения издательства “Elsevier”, copyright I.G. Panova et al. (2020) [96].

обработкой песка водными растворами комплексов, сформированных из катионного ПДАДМАХ и анионных гуматов калия. Однако такие корки показали слабую сопротивляемость водной эрозии (рис. 7б). Наибольшую устойчивость в этом случае продемонстрировали корки из нестехиометричных ИПЭК с высокой долей гидрофобных фрагментов, т.е. поликомплексы, в которых полимер, взятый в недостатке, нейтрализовал 60–80% звеньев второго полимера.

Методами микроскопии было показано, что нестехиометричные ИПЭК покрывают частицы почвы или песка и связывают их в крупные агрегаты только в области контактов частиц, что ведет к получению прочных композиционных покрытий с хорошо развитым поровым пространством. Последнее принципиально для обеспечения прорастания и развития сельскохозяйственных культур.

В работе И.Г. Пановой 2020 г. [99] проведена оценка стойкости тяжелосуглинистой почвы (чернозема) к водной эрозии до и после ее обработки 1%-ными растворами двух нестехиометричных ИПЭК отрицательно и положительно заряженными, а также стехиометричным ИПЭК из гуматов калия и ПДАДМАХ при норме расхода 2 л/м². Наилучший стабилизирующий эффект получен для нестехиометричного ИПЭК с трехкратным избытком катионных ПДАДМАХ групп. Обработка чернозема таким комплексом сдвигает распределение водостойких агрономически ценных агрегатов и микроагрегатов почвы в сторону частиц большего размера, что отражает повышение прочности контактов внутри почвенных агрегатов. Такая обработка обеспечивает противозерозионную защиту почвы в ходе нескольких последовательных циклов “полив–сушка” с возрастающей скоростью водного потока (рис. 8а, кривая 4) и предотвращает размывание агрегатов чернозема и растрескивание почвы при высыхании (рис. 8б, фото 4). Существенно, что нестехиометричный ИПЭК не закрывает поры в почвенном слое, поэтому воздухо- и водообмен в

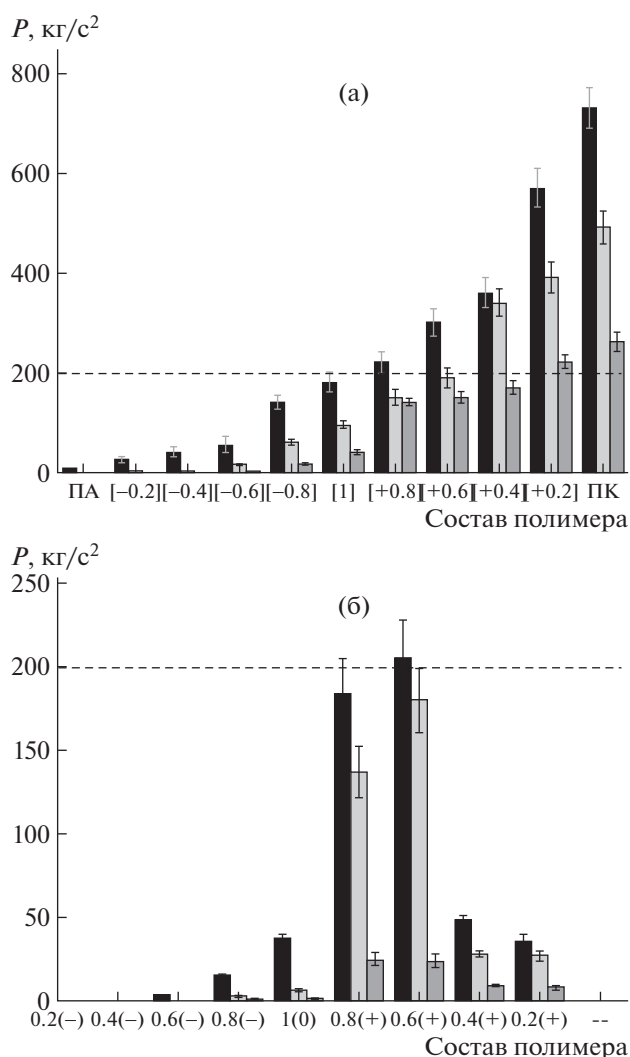


Рис. 7. Зависимости пенетрационной прочности полимерно-песчаных покрытий от состава ИПЭК гуматы калия–ПДАДМАХ до (а) и после обработки водой (б). Песок с размерами зерен 0.1–0.2 мм (темные колонки), 0.5–1.0 (светло-серые), 2–3 мм (темно-серые). Использовано с разрешения издательства “Elsevier”, copyright I.G. Panova et al. (2020). Сделан перевод на русский язык [96].

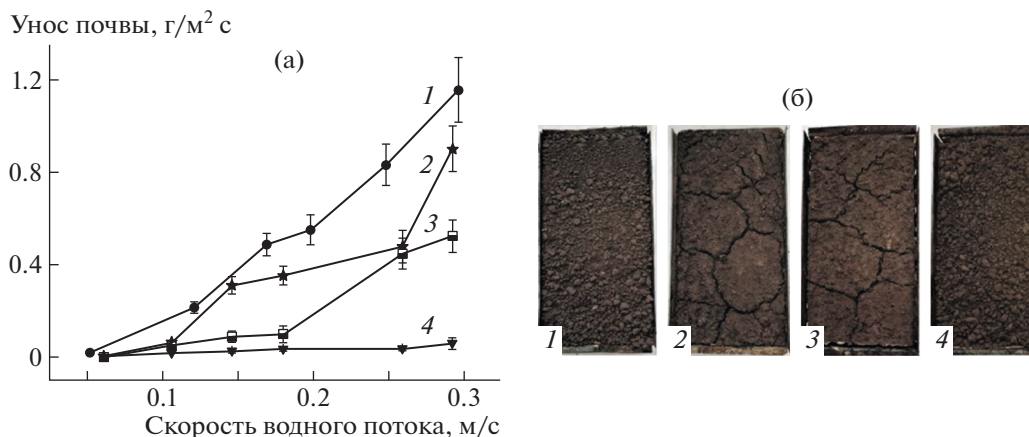


Рис. 8. а – Зависимость количества смытой почвы (чернозема) от скорости водного потока. Исходный чернозем (1) и чернозем, обработанный отрицательно заряженным нестехиометричным ИПЭК (2), электронейтральным стехиометричным ИПЭК (3) и положительно заряженным нестехиометричным ИПЭК (4). б – Фотографии исходного чернозема (1) и чернозема, обработанного поликомплексами тех же составов (2–4). Использовано с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.”, copyright I.G. Panova et al. (2020). Сделан перевод на русский язык [99].

черноземе, обработанном этим комплексом, сохраняется.

Таким образом, состав нестехиометричного ИПЭК и свойства почвы (грунта) решающим образом определяют эффективность структурирующего действия поликомплексов. Для почв и песка с высоким содержанием последнего наибольший закрепляющий эффект был получен от положительно заряженных нестехиометричных ИПЭК с высокой долей скомпенсированных зарядов. Для повышения противоэрозионной стойкости хорошо структурированной почвы (чернозема) с высоким содержанием органического вещества и глины нужно использовать положительно заряженные нестехиометричные ИПЭК с высокой плотностью заряда.

В дополнение к способности укреплять неструктурированные почвы нестехиометричные ИПЭК могут быть использованы в качестве детоксикантов [94, 97]. Эффективность анионных гуматы калия–ПДАДМАХ была ярко продемонстрирована в ходе фитотестирования поликомплексов на примере высокочувствительной тест-культуры кресс-салата [97]. Семена, помещенные в чашки Петри, прорастивали в дистиллированной воде или в 0.3 моль/л водном растворе CuSO_4 в отсутствие или в присутствии полимерных композиций разного состава (рис. 9). Анионные нестехиометричные ИПЭК связывали токсичные ионы тяжелого металла и инициировали тем самым прорастание семян в среде со значительным избытком Cu^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эрозия – один из наиболее интенсивно протекающих процессов разрушения почвенного покрова. Для его восстановления требуется несколько сотен лет. Во многих странах ведутся работы с целью минимизировать последствия эрозионных процессов. Традиционные методы борьбы с эрозией – биологический, инженерно-технический и рационального земледелия – показали свою способность восстанавливать или сохранять качество почвенного покрова, но они требуют длительного времени, большого объема земляных работ и затратны с экономической точки зрения. На этом фоне выделяются химические средства борьбы с эрозией, предполагающие использование различных веществ, часто отходов многотоннажных производств, таких как нефтеперерабатывающего, деревообрабатывающего, строительного и других. Однако данные вещества могут оказывать негативное воздействие на окружающую среду: закислять почву, быть источником токсических загрязнений, влиять на влагопоглощение (влагоудержание) и в конечном итоге снижать биопродуктивность почвы.

Среди химических стабилизаторов почв выделяются рецептуры на основе полимеров по причине большого выбора коммерчески доступных образцов, растворимости в воде, химической устойчивости в широком интервале температуры и приемлемой стоимости. К концу XX века в качестве основного синтетического структурообразователя-кондиционера начали рассматривать полиакриламид с его высокой противоэрозионной активностью. Вместе с тем, коммерческие образцы ПАМ содержат нейротоксин акриламид, который может накапливаться в почве и перено-

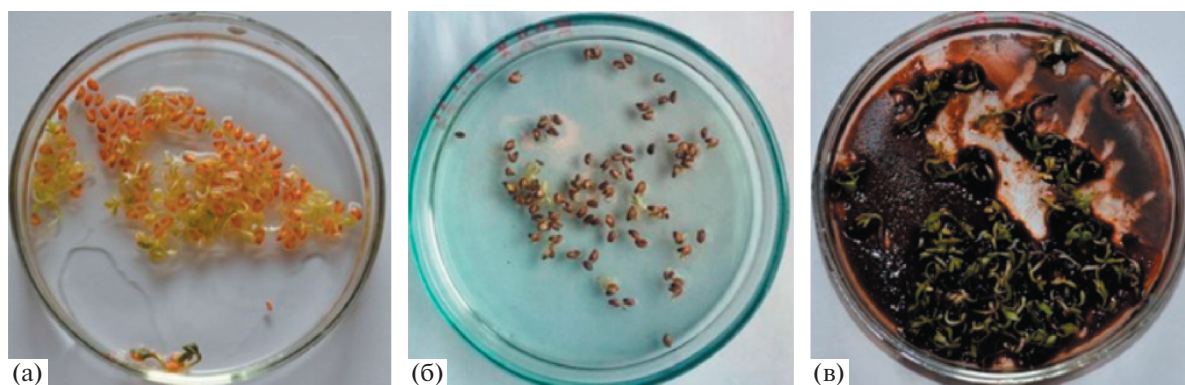


Рис. 9. Прорастание семян кресс-салата в дистиллированной воде (а), 0,3 моль/л растворе CuSO_4 (б) и смешанном растворе 0,3 моль/л CuSO_4 + 1% анионного нестехиометричного ИПЭК гуматы калия–ПДАДМАХ (в). Использовано с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.”, copyright I.G. Panova et al. (2019). Сделан перевод на русский язык [99].

ситься сточными водами на большие расстояния. Кроме того, ПАМ в водном окружении спонтанно гидролизует с образованием аммиака и звеньев акриловой кислоты, что может сказаться на структурирующей способности полимера.

В качестве альтернативы ПАМ авторы рассматривают кондиционеры, полученные из интерполиэлектrolитных комплексов – продуктов взаимодействия противоположно заряженных ионных полимеров. Результаты лабораторных экспериментов, полевых испытаний и практического использования ИПЭК свидетельствуют о высокой структурирующей способности таких рецептур. Авторами разработан новый тип почвенных кондиционеров на основе нестехиометричных ИПЭК – однорастворные водные рецептуры с минимальным содержанием низкомолекулярной соли и возможностью подстройки структуры ИПЭК под состав и свойства стабилизируемой почвы, что делает перспективным использование новых кондиционеров в противоэрозийных технологиях.

Работа выполнена в рамках проекта “Фундаментальные основы создания безотходных производств полимеров и полимерных материалов с программируемым сроком службы, отвечающих современным экологическим требованиям (Полимеры будущего)” (№ АААА-А20-120112390018-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolff S., Schrammeijer E.A., Schulp C.J.E., Verburg P.H. // *Global Environmental Change*. 2018. V. 52. P. 259.
2. Lal R. // *J. Soil Water Conserv.* 2018. V. 73. № 4. P. 100a.
3. Яковлев А.С., Макаров О.А., Евдокимова М.В., Огородников С.С. // *Почвоведение*. 2018. № 9. P. 1167.
4. Iturri L.A., Avencia F., Hevia G.G., Buschiazzo D.E. // *Geoderma*. 2016. V. 264. P. 42.
5. Mengistu D., Bewket W., Lal R. // *Land Degrad. Development*. 2016. V. 27. № 6. P. 1603.
6. Vanwalleghem T., Gómez J.A., Infante Amate J., González de Molina M., Vanderlinden K., Guzmán G., Laguna A., Giráldez J.V. // *Anthropocene*. 2017. V. 17. P. 13.
7. Brevik E.C., Cerdà A., Mataix-Solera J., Pereg L., Quinton J.N., Six J., Van Oost K. // *Soil*. 2015. V. 1. № 1. P. 117.
8. Бродский А.К., Сафронова Д.В. // *Биосфера*. 2017. V. 9. № 1. P. 48.
9. ООН Desertification, Land Degradation and Drought. <https://sustainabledevelopment.un.org/topics/desertificationlanddegradationanddrought>. 14 июня 2020.
10. Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. Agriculture and Food Security. <http://www.fao.org/3/x0262e/x0262e05.htm>. 15 июля 2020.
11. Лукьянова Н.С. География: учебник. Москва: КНОРУС, 2019.
12. Минприроды России. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году”. М.: НИИ-Природа, 2017.
13. Хитров Н.Б., Иванов А.Л., Завалин А.А., Кузнецов М.С. // *Вестн. аграрной науки*. 2007. V. 9. № 6. P. 29.
14. Балинова Т.А., Мучкаева Г.М., Джаринов О.В., Василенко А.Е., Ермолин А.В., Балинов А.С. // Сб. тр. конф. “Социально-экономические и экологические аспекты развития Прикаспийского региона”. 2019. P. 597.
15. Willis W.O., Evans C.E. // *J. Soil Water Conserv.* 1977. V. 32. P. 258.
16. Трещевская Э.И., Панков Я.В., Трещевский И.В. // *Изв. Самарского науч. центра РАН*. 2012. V. 14. № 1–9. P. 2447.
17. Хасанова Р.Ф., Суюндуков Я.Т. // *Фундаментальные исследования*. 2011. V. 3. № 12. P. 530.

18. Полякова Н.В., Платонычева Ю.Н. // Вестн. Нижегородской гос. сельскохозяйственной академии. 2016. № 2. P. 13.
19. Соколова И.А., Долгополова Н.В. // Региональные геосистемы. 2014. V. 26. № 3 (174). P. 133.
20. Mehra P., Baker J., Sojka R.E., Bolan N., Desbiolles J., Kirkham M.B., Ross C., Gupta R. *Advances in Agronomy*. Cambridge: Academic Press, 2018.
21. Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. Почвозащитное и ресурсосберегающее земледелие: теория и методика исследований. Анкара: Субрегиональное отделение Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций по Центральной Азии, 2015.
22. Prosdocimi M., Tarolli P., Cerdà A. // *Earth-Sci. Rev.* 2016. V. 161. P. 191.
23. Kharazmi R., Tavili A., Rahdari M.R., Chaban L., Panidi E., Rodrigo-Comino J. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2018. V. 190. № 6. P. 356.
24. Петелько А.И., Новиков Н.Е. // Вестн. агропром. комплекса Ставрополя. 2016. V. № 2. P. 242.
25. Барабанов А.Т. // Изв. Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. 2015. № 2 (38). P. 22.
26. Baghini M.S., Ismail A., Naseralavi S.S., Firoozi A.A. // *Int. J. Pavement Res. Technol.* 2016. V. 9. № 4. P. 321.
27. Gholami L., Karimi N., Kavian A. // *CATENA*. 2019. V. 182. P. 104151.
28. Shinde R., Sarkar P.K., Thombare N. // *Agriculture Food: e-Newsletter*. 2019. V. 1. P. 1.
29. Quastel J.H., Webley D.M. // *J. Agricultural Sci.* 2009. V. 37. № 3. P. 257.
30. Quastel J.H. // *Soil Sci.* 1952. V. 73. № 6. P. 419.
31. Hedrick R.M., Mowry D.T. // *Soil Sci.* 1952. V. 73. P. 427.
32. Martin W.P., Kleinkauf W. // *Iowa State Coll. J. Sci.* 1951. V. 25. P. 385.
33. Raney W.A. // *Soil Sci. SOC. Amer. Proc.* 1953. V. 17. P. 7677.
34. Quastel J.H. // *Nature*. 1953. V. 171. № 4340. P. 7.
35. Кульман А. Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982.
36. Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв. М.: Изд-во МГУ, 2012.
37. Aslam M. *Polymers as Soil Conditioners and Sealing Agents*. Islamabad: Pakistan Academy of Sciences, 1990.
38. De Boodt M.F. *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Boston: Springer, 1990.
39. Wallace A., Wallace G.A. // *Soil Technol.* 1990. V. 3. № 1. P. 1.
40. Barvenik F.W. // *Soil Sci.* 1994. V. 158. № 4. P. 235.
41. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M. // *npj Clean Water*. 2018. V. 1. № 1. P. 17.
42. Lentz R.D., Sojka R.E., Carter D.L., Shainberg I. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1992. V. 56. № 6. P. 1926.
43. Lentz R.D., Sojka R.E. // *Soil Sci.* 1994. V. 158. № 4. P. 274.
44. Lentz R.D., Stieber T.D., Sojka R.E. // Сб. тр конф. "Winter Commodity Schools". Univ. Idaho, 1995. P. 79.
45. Flanagan D.C., Chaudhari K., Norton L.D. // *Transact. ASAE*. 2002. V. 45. № 5. P. 1327.
46. Soil Conservation Service West National Technical Center. *Irrigation Erosion Control (Polyacrylamide), Interim Conservation Practices Standard*. Portland: USDA, SCS, WNTC, 1995.
47. Sojka R.E., Bjorneberg D.L., Entry J.A., Lentz R.D., Orts W.J. // *Adv. Agronomy*. 2007. V. 92. P. 75.
48. Levy G.J., Warrington D.N. *Functional Polymers in Food Science*. Beverly: Scrivener Publ., 2015.
49. WSDOT Polyacrylamide for Soil Erosion Protection. Olympia; Washington: The Washington State Department of Transportation, 2008.
50. Shainberg I., Warrington D.N., Rengasamy P. // *Soil Sci.* 1990. V. 149. № 5. P. 301.
51. Smith H.J.C., Levy G.J., Shainberg I. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990. V. 54. № 4. P. 1084.
52. Kebede B., Tsunekawa A., Haregeweyn N., Mamedov A.I., Tsubo M., Fenta A.A., Meshesha D.T., Masunaga T., Adgo E., Abebe G., Berihun M.L. // *Sustainability*. 2020. V. 12. № 4. P. 1597.
53. Cochran H.W.B., Reichert M.J., Eltz L.F.F., Norton D.L. // *Transact. ASAE*. 2005. V. 48. № 1. P. 149.
54. Lado M., Inbar A., Sternberg M., Ben-Hur M. // *Land Degrad. Development*. 2016. V. 27. № 5. P. 1453.
55. Голядкина И.В., Панков Я.В. // Успехи современного естествознания. 2016. № 6. P. 75.
56. Голядкина И.В., Панков Я.В. // Лесотехнический журн. 2013. № 4 (12). P. 12.
57. Armbrust D.V. // *J. Soil Water Conserv.* 1999. V. 54. № 3. P. 557.
58. He J.J., Cai Q.G., Tang Z.J. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2008. V. 145. № 1–3. P. 185.
59. Genis A., Vulfson L., Ben-Asher J. // *Aeolian Res.* 2013. V. 9. P. 69.
60. Акимхан А.М. // Журн. физ. химии. 2013. V. 87. № 11. P. 1898.
61. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л., Федотов Г.Н., Хайнос М., Соколовска З., Цесла И. // Почвоведение. 2013. № 8. P. 993.
62. Bachmann J., Guggenberger G., Baumgartl T., Ellerbrock R.H., Urbanek E., Goebel M.-O., Kaiser K., Horn R., Fischer W.R. // *J. Plant Nutrition Soil Sci.* 2008. V. 171. № 1. P. 14.
63. Theng B.K.G. // *Clays Clay Minerals*. 1982. V. 30. № 1. P. 1.
64. Laird D.A. // *Soil Sci.* 1997. V. 162. № 11. P. 826.
65. Nishimura T., Yamamoto T., Suzuki S., Kato M. // *Soil Sci. Plant Nutrition*. 2005. V. 51. № 5. P. 641.
66. Orts W.J., Roa-Espinosa A., Sojka R.E., Glenn G.M., Imam S.H., Erlacher K., Pedersen J.S. // *J. Mater. Civil Eng.* 2007. V. 19. № 1. P. 1.
67. Kumar A., Saha A. // *Agricultural Water Management*. 2011. V. 98. № 6. P. 3.
68. Wang W.-J., He H.-S., Zu Y.-G., Guan Y., Liu Z.-G., Zhang Z.-H., Xu H.-N., Yu X.-Y. // *Plant Soil*. 2011. V. 339. № 1. P. 5.

69. Lee S.S., Gantzer C.J., Thompson A.L., Anderson S.H. // J. Soil Water Conserv. 2010. V. 65. № 4. P. 233.
70. Ben-Hur M., Malik M., Letey J., Mingelgrin U. // Soil Sci. 1992. V. 153. № 5. P. 349.
71. Malik M., Letey J. // Soil Science Society of America Journal. 1991. V. 55. № 2. P. 380
72. Nadler A., Letey J. // Soil Science Society of America Journal. 1989. V. 53. № 5. P. 1375
73. LoPachin R.M. // Neurotoxicology. 2004. V. 25. № 4. P. 617.
74. Rudén C. // Food Chem Toxicol. 2004. V. 42. № 3. P. 335.
75. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M. // NPJ Clean Water. 2018. V. 1. № 1. P. 17.
76. Green V., Stott D.E. // International Soil Conservation Organization in cooperation with the USDA and Purdue Univ., 2001.
77. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. V. 51. № 9. P. 1447.
78. Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // Adv. Coll. Int. Sci. 2015. V. 226. P. 17.
79. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Yaroslavov A.A., Topchiev D.A. // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. № 3. P. 288.
80. Mikheikin S., Pronina L., Fless A., Zezin A., Glazunov G., Smirnov A. // Сб. Тр. Конф. "International Conference on Dust Aerosols, Losses Soils and Global Change". Seattle, 1998. P. 71.
81. Михейкин С.В., Смирнов А.Ю., Алексеев А.Н., Пронина Л.В., Зезин А.Б., Ануфриева С.И. // Горный информ.-аналит. бюлл. (научно-техн. журн.). 2004. № 3. P. 278.
82. Varinov A.S., Safronov V.G., Mikheykin S.V. // WIT Transact. Ecology Environment. 2008. V. 117. P. 687.
83. Яшкарова М.Г. // Вестн. Семипалатинского гос. ун-та им. Шакарима. 2006. № 4(35). P. 70.
84. Новак Б., Кетц И., Зезин А.Б., Желтоножская Т.Б., Соколов Н., Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е. // Сб. тр. конф. "2-я Международная научно-практическая конференция "Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и проблемы нераспространения". Курчатов, 2005. P. 221.
85. Yamada K., Kobayashi M., Fujimaki H. // Transact. Jap. Soc. Irrigation, Drainage Rural Eng. 2015. V. 83. № 2. P. IV_1.
86. Shulga G., Betkers T., Brovkina J., Neiberte B., Verovkins A., Belous O., Ambrazaitene D., Žukauskaitė A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 2008. V. 486. № 1. P. 291.
87. Shulga G., Betkers T., Vitolina S., Neiberte B., Verovkins A., Anne O., Ambrazaitienė D., Žukauskaitė A. // J. Environmental Eng. Landscape Management. 2015. V. 23. № 4. P. 279.
88. Мухамедов Г.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1991
89. Kassymova Z.S., Orazzhanova L.K., Klivenko A.N., Mussabayeva B.K., Aserzhanov D.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 2. P. 1.
90. Mussabayeva B.K., Kassymova Z.S., Aldabergenova M.A. // Bull. Karaganda Univ. Ser. "Chemistry". 2020. V. 97. № 1. P. 22.
91. International Atomic Energy Agency Cleanup of Large Areas Contaminated as a Result of a Nuclear Accident. Vienna: IAEA, 1989.
92. Naganawa H., Yanase N., Mitamura H., Nagano T., Yoshida Z., Kumazawa N., Saitoh H., Kashima K., Fukuda T., Tanaka S.-I. // Transact. Atomic Energy Soc. Japan. 2011. V. 10. № 4. P. 227.
93. Izumrudov V.A., Mussabayeva B.K., Kassymova Z.S., Klivenko A.N., Orazzhanova L.K. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 10. P. 1046.
94. Panova I.G., Sybachin A.V., Spiridonov V.V., Kydraliev K., Jorobekova S., Zezin A.B., Yaroslavov A.A. // Geoderma. 2017. V. 307. P. 91.
95. Panova I.G., Haidapova D.D., Ilyasov L.O., Kiushov A.A., Umarova A.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 6. P. 698.
96. Panova I.G., Khaydapova D.D., Ilyasov L.O., Umarova A.B., Yaroslavov A.A. // Coll. Surf. A. 2020. V. 590. P. 124504.
97. Panova I., Drobyazko A., Spiridonov V., Sybachin A., Kydraliev K., Jorobekova S., Yaroslavov A. // Land Degrad. Development. 2019. V. 30. № 3. P. 337.
98. Asing J., Wong N.C., Seng L. // J. Tropical Agriculture Food Sci. 2015. V. 37. P. 211.
99. Panova I.G., Demidov V.V., Shulga P.S., Ilyasov L.O., Butilkina M.A., Yaroslavov A.A. // Land Degrad. Development. 2020. V. 32. № 2. P. 1022.