



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ
CHEMICAL TECHNOLOGY

DOI 10.51885/1561-4212_2023_1_204

MPHTI 31.21.01

**Б.С. Саурбаева¹, Е.Н. Иващенко¹, Р.А. Рамазанова¹, Б.С. Тантыбаева², Д.Қ. Болатқан²,
Н.О. Акимбаева³**

¹Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

*E-mail: saurbaeva71@mail.ru**

E-mail: elenaiva69@mail.ru

E-mail: raigul_77_33@mail.ru

²Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: bati_54@mail.ru

E-mail: chilibayeva@mail.ru

³Казахский национальный женский педагогический университет, г. Алматы, Казахстан

E-mail: akimbayeva73@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА ИЗ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО УГЛЯ КЕНДЫРЛЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

КЕНДІРЛІК КЕН ОРНЫ ҚОҢЫР КӨМІРІНІҢ ГУМИНДІ ЗАТТАРЫНАН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН СОРБЕНТ АЛУ

OBTAINING A MODIFIED SORBENT FROM HUMIC SUBSTANCES OF BROWN COAL OF THE KENDYRLYK DEPOSIT

Аннотация. Гуминовые вещества играют одну из важнейших ролей в сельскохозяйственном секторе Казахстана в качестве одного из основных удобрений. В качестве сырья для производства гуматов можно было бы использовать бурый уголь, добываемый в Зайсане. Разработаны различные технологии извлечения гуминовых веществ из угля, однако, учитывая сложность химического состава зайсанского бурого угля, эти технологии нуждаются в совершенствовании и адаптации. В этом исследовательском проекте гуминовые кислоты были получены из зайсанского бурого угля. Образцы угля были первоначально активированы серной и соляной кислотами. Активированные образцы использовали для извлечения гуминовых кислот гидроксидными пирофосфатным методами. Количественный анализ показывает, что оптимальными условиями, дающими максимальное количество гуминовых кислот, являются активация серной кислотой с соотношением твердой и жидкой фаз 1:8 при температуре 40 °С и экстракция пирофосфатным методом.

Ключевые слова: гуминовые вещества, бурый уголь, активация, гуматы

Андапта. Гуминдік заттар негізгі тыңайтқыштар ретінде Қазақстанның ауыл шаруа шылығы секторында маңызды рөл атқарады. Зайсанда өндірілген қоңыр көмірді гумат өндірісі үшін шикізат ретінде пайдалануға болады. Көмірден гуминді заттарды алудың әртүрлі техн ологиялары жасалды. Алайда жергілікті (Зайсан) қоңыр көмірдің химиялық құрамының күрделілігін ескере отырып, бұл технологиялар жетілдіруді қажет етеді. Бұл мақалада гумин қышқылдары Зайсан қоңыр көмірінен алынған. Көмір үлгілері бастапқыда күкірт және тұз қышқылдарымен белсендірілген. Белсендірілген үлгілер гумин қышқылдарын гидроксид пен пирофосфат әдістерімен алу үшін пайдаланылды. Сандық талдау гумин қышқылдарының максималды мөлшерін беретін

оңтайлы жағдайлар күкірт қышқылының қатты-сұйық фазалық қатынасы 1:8, температура 40 °C және пирофосфат әдісімен экстракциялау екенін көрсетті.

Түйін сөздер: гуминдік заттар, қоңыр көмір, активтеу, гуматтар.

Abstract. Humic substances play one of the major roles in agricultural sector of Kazakhstan as one of the main fertilizers. Brown coal mined in Zaysan could be used as a feedstock to produce humates. Various technologies of extraction of humic substances from coal have been developed, however, considering the complexity of the chemical composition of the local (Zaysan) brown coal, these technologies need to be improved and adapted. In this research project humic acids were obtained from Zaysan brown coal. The coal samples were initially activated by sulfuric and hydrochloric acids. Activated samples were used to extract humic acids by hydroxide and pyrophosphate methods. Quantitative analysis shows that the optimal conditions that give the maximum amount of humic acids are activation by sulfuric acid with the ratio of solid to liquid phases of 1:8, temperature of 40 °C and extraction by pyrophosphate method.

Keywords: humic substances, brown coal, activation, humates.

Введение. Есть огромный класс природных органических веществ, о котором химики надолго и совершенно незаслуженно забыли. Между тем с точки зрения химии будущего их возможности безграничны, а область их возможного применения очень велика. Речь о гуминовых веществах, среди которых выделяют высокомолекулярные соединения сложного строения – это гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). ГК представляют собой темно-коричневые соединения, формирующиеся в почвенном слое в процессе химического и биохимического разложения растений. ФК более светлые по окраске, чем ГК, в них содержится меньшее количество углерода, их можно рассматривать либо как продукты разложения ГК, либо как продукты разложения их предшественников. Поверхностные воды разных природно-климатических зон характеризуются различным соотношением ФК и ГК, определяемых спецификой почв [1-6].

Гуминовые вещества, в отличие от синтетических удобрений, схожих по строению, влияют не только на процесс обмена веществ растений, но и на структуру, на ионообменные и буферные свойства почвы, в которой произрастает растение. Главная особенность гуминовых веществ заключается в том, что они улучшают способность растений противостоять различным заболеваниям, бактериям и неблагоприятным погодным условиям.

Известно также поверхностно-активное свойство гуминовых веществ, которое используется с целью улучшения растворимости в воде гидрофобных органических веществ, таких как нефть. Гуминовые вещества проникают в основную часть буровых растворов с целью очистки сорбирующих средств, загрязненных ароматическими органическими соединениями. Для этих целей можно использовать и синтетические поверхностно-активные вещества, но в отличие от них гуминовые вещества не будут приносить вред для окружающей среды [7-8].

Полезным с экологической точки зрения свойством гуминовых кислот является реакция с тяжелыми металлами.

Связь между гуминовой кислотой и металлом можно разделить на три вида:

1. Металл-ГК – соединения солевого типа с ионной связью аниона гуминовой кислоты и катиона металлов (гуматы и фульваты щелочных и щелочноземельных металлов);

2. ГК-ГК-металл – соединения с четко видимыми ковалентными связями между металлами. По этому типу гуминовая кислота связывается с поливалентными катионами (Al, Fe, Si).

3. Комплексные соединения с координационной связью ГК-металл. Связь по такому типу характерна для переходных металлов.

Наша задача заключается в получении гуминовых производных с повышенной сорбционной способностью на минеральных матрицах.

На сегодняшний день применение гуминовых веществ в природоохранных технологиях останавливает то обстоятельство, что детоксикант, после того как он адсорбирует металл, продолжает передвижение в почве. Идеальным решением проблемы было бы заставить гуминовые вещества прилипать к минеральным поверхностям (например, к песку или глинам). Учитывая, что основная составляющая природных минералов – кремнезем, то самый удобный способ – это создать связь Si-O-Si между гуминовым веществом и минеральной матрицей. Тогда можно получить порошок с поверхностно-активными группами, которые после растворения в воде будут прилипать к минеральной поверхности. Вопрос только в том, как это сделать? Казалось бы, все просто: нужно ввести силанольный фрагмент в гуминовый каркас [8-9].

Материалы и методы исследования. Для получения гуминовых веществ взят бурый уголь сланцевого месторождения Кендырлык, расположенного в Зайсанском районе Восточно-Казахстанской области, измельченный до класса крупности менее 2 мм и имеющий следующие характеристики (мас. %): Ad – 11,9; Wt – 33,0; Vdaf – 48,4; Std – 0,3; выход свободных гуминовых кислот – 42 %. Бурые угли являются уникальным природным образованием, в котором в процессе трансформации органической массы сформировалось специфическое вещество – гуминовые кислоты, составляющие значительную (20...30 %), а в ряде случаев и преобладающую (до 80...90 %) его часть. По своей природе гуминовые кислоты являются высоко окисленными, мало- или практически негорючими органоминеральными веществами. Это и объясняет то, что бурые угли являются преимущественно не энергоносителями, а источниками гуминовых кислот [11-15].

Для использования ГК в практических целях необходимо перевести гуминовые вещества в растворимое состояние, уменьшить молекулярную массу, повысить реакционную активность, т.е. частично деструктурировать, что можно достичь различными физическими и химическими методами воздействия на органическое вещество. Процессы механодеструкции органических веществ угля протекают легко, и для получения существенных изменений его химического строения требуются небольшие затраты механической энергии. Полученные гуминовые препараты можно использовать для очистки бытовых и хозяйственных сточных вод от ионов тяжелых металлов, обеззараживания территорий от загрязнения тяжелыми металлами, восстановления нарушенных земель, борьбы с процессом опустынивания и с движущимися песками, в качестве кормовой добавки в животноводстве, птицеводстве [9-14].

На выход, состав и свойства гуминовых веществ оказывают влияние степень углефикации природного материала, тип химического реагента, используемого для их выделения, его концентрация и предварительная обработка (активация) сырья.

При исследованиях процесса активации Зайсанского бурого угля растворами минеральных кислот (серной и соляной) нами были изучены влияние концентрации кислоты, отношение твердой и жидких фаз (Т:Ж) и температура активации. Для каждого случая был подсчитан выход гуминовой кислоты, и результаты сравнивались со значениями для неактивированного угля.

Результаты. Установлено, что при активации угля серной кислотой происходит окисление как ядерной части, так и алифатических фрагментов органической массы угля. Под действием соляной кислоты происходит разрыв связей карбоксилатных групп, что приводит к увеличению содержания H^+ ионов. Таким образом, активация минеральными кислотами приводит к значительному увеличению выхода гуминовых кислот [11-12].

При одних и тех же условиях активация Зайсанского угля серной кислотой дает больший выход гуминовых кислот, чем соляной кислотой (табл. 1). Поэтому температурный режим менялся только для серной кислоты, так как задача экспериментов заключалась в определении условий активации кислотой, дающей наибольший выход гуминовых кислот. Табл. 1 показывает, что увеличение температуры активации от 25 °С до 40 °С приводит к увеличению выхода гуминовых кислот от 61,7 % до 65 % для серной кислоты при Т:Ж равной 1:5. Увеличение выхода также прослеживается и для Т:Ж равной 1:8. Отношение твердой и жидких фаз также значительно влияет на выход веществ. Так, повышение Т:Ж приводит к увеличению выхода. Исходя из этого было определено, что для Зайсанского бурого угля активация серной кислотой при $T = 40\text{ °C}$ и $T:Ж = 1:8$ является оптимальным условием для получения максимального количества кислоты.

Таблица 1. Влияние активации кислотами на выход гуминовых кислот

Образцы	T, °C	Т:Ж	Выход, %
Неактивированные	25	-	26,0
Активация HCl	25	1:5	50,6
Активация HCl	25	1:8	51,3
Активация H ₂ SO ₄	25	1:5	61,7
Активация H ₂ SO ₄	25	1:8	66,2
Активация H ₂ SO ₄	40	1:5	65,0
Активация H ₂ SO ₄	40	1:8	73,7

Для получения гуминовых кислот были использованы пирофосфатный и гидроксидный методы, суть которых изложена в ГОСТе 9517-94. Аналогично активации кислотами, для определения максимального выхода кислот полученные после каждого метода результаты сравнивались между собой (табл. 2, 3).

Таблица 2. Сравнение выхода гуминовых кислот для пирофосфатного и гидроксидного методов при активации соляной кислотой

Метод	T, °C	Т:Ж	Выход, %
Пирофосфатный	25	1:5	50,6
Гидроксидный	25	1:5	49,3
Пирофосфатный	25	1:8	51,3
Гидроксидный	25	1:8	52,9

Таблица 3. Сравнение выхода гуминовых кислот для пирофосфатного и гидроксидного методов при активации серной кислотой

Метод	T, °C	Т:Ж	Выход, %
Пирофосфатный	25	1:5	61,7
Гидроксидный	25	1:5	51,7
Пирофосфатный	25	1:8	66,2
Гидроксидный	25	1:8	59,6

Как видно из табл. 2 и 3, пирофосфатный метод дает больший выход гуминовых кислот по сравнению с гидроксидным при одних и тех же условиях. Это объясняется тем, что пирофосфатным методом более трудоемкий и включает больше стадий взаимодействия угля с щелочью. В то же время разница между двумя методами весьма незначительна. Беря во внимание тот факт, что гидроксидный метод менее трудоемкий и занимает меньше времени, то он также может быть принят за оптимальный для Зайсанского бурого угля.

Анализ ИК-спектров исследуемого материала показал, что они характеризуются постоянным набором полос поглощения, характерных для гуминовых кислот (рис. 1, 2).

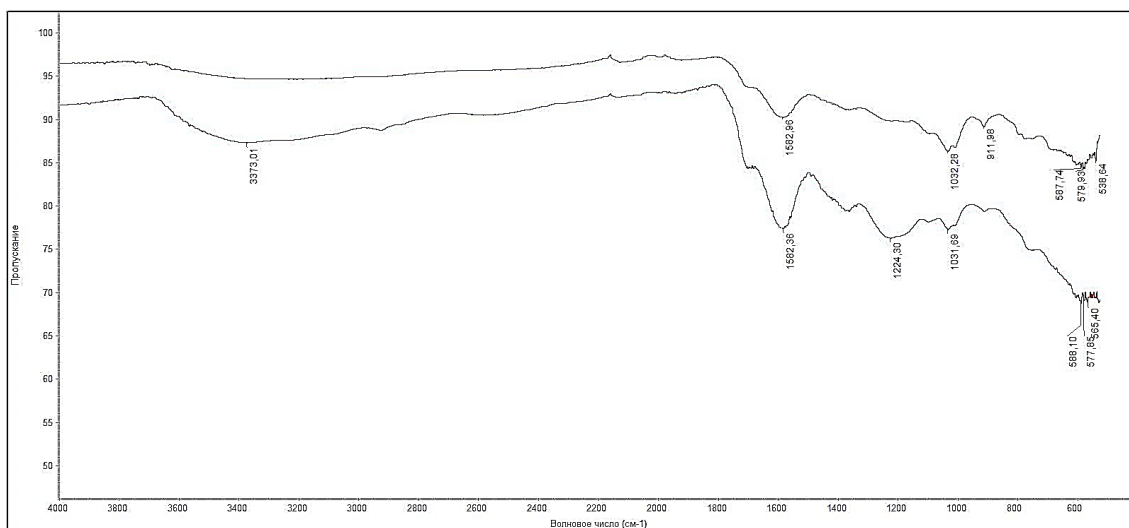


Рисунок 1. ИК-спектры гумусовых веществ. Уголь и гуминовая кислота (H₂SO₄, 1:5, гидроксидный метод): -3373 см⁻¹ – крутой пик, соответствующий -ОН группе, у гуминовой кислоты по сравнению с образцом угля указывает на формирование карбоксильных кислот и некоторых спиртов, что является похожим на результат реакции гидратации в кислотной среде эфиров; -1590 см⁻¹ – крутой пик, соответствующий -COOH (с Н-связями), аналогичным образом качественно подтверждает образование гуминовой кислоты

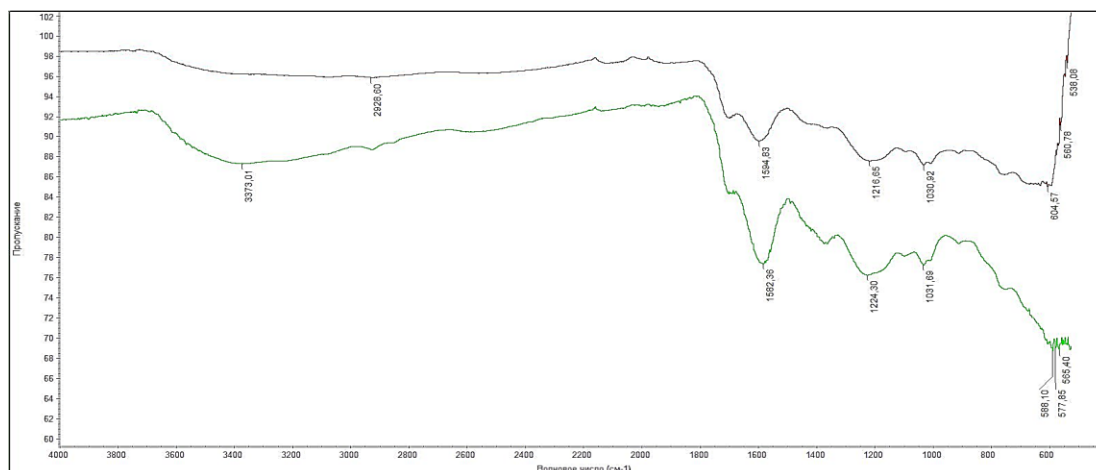


Рисунок 2. ИК – спектры гуминовой кислоты без активации (гидроксидный метод) и с активацией серной кислотой: -3373 см^{-1} – активация приводит к увеличению -ОН групп, что объясняется увеличением площади поверхности для адсорбции и химических реакций; -1590 см^{-1} – значительная разница в пиках, соответствующих -СООН группе, является подтверждением увеличения центров активности (увеличение -ОН групп), что приводит к увеличению -СООН групп при активации кислотой

В процессе работы, целью которой являлось определение степени влияния процесса предварительного окисления органической массы бурых углей на эффективность их переработки в гуминовые вещества, изучались влияние различных окислителей на изменение выхода гуминовых кислот из бурых углей, а также зольность и теплота сгорания (табл. 4).

Таблица 4. Зольность бурого угля месторождения Кендырлык

№	Масса бьюкса, г, ml	Масса бьюкса с бурым углем, г, m2	Масса бьюкса после прокаливания, г, m3	Влажность бурого угля, мас. %	Влажность
Восточный карьер №1	14,1568	15,1569	14,3082	15,1478	15,1414 ±0,05
Восточный карьер № 2	15,2714	16,2815	15,4243	15,1388	
Восточный карьер №3	14,5965	15,5975	14,7480	15,1388	
Южный карьер №1	15,6821	16,6821	15,8118	12,9865	11,6214±0,05
Южный карьер №2	15,0114	16,0225	15,1153	10,2819	
Южный карьер №3	15,7381	16,7411	15,8544	11,5958	
Северный карьер №1	14,8561	15,8662	15,0778	21,9523	21,3568±0,02
Северный карьер №2	14,0147	15,0148	14,2245	20,9812	
Северный карьер №3	14,8691	15,8722	15,0811	21,1369	

Из полученных результатов можно увидеть, что бурый уголь из Южного карьера Кендырлыкского месторождения обладает низкой зольностью и влажностью, что делает его незаменимым сырьем для получения гуминовой кислоты (табл. 5).

Таблица 5. Сравнение выхода ГК из угля разных карьеров

Образец	Масса угля, г	Масса гумина до сушки, г	Масса гумина после сушки, г	Выход, %	Среднее значение выхода
Восточный № 1	2	0,1327	0,0319	35,123	35,353 ± 0,012
Восточный № 2	2	0,1291	0,0378	35,6251	
Восточный № 3	2	0,1494	0,0161	35,3097	

Южный № 1	2	0,1541	0,0398	41,3659	42,256 ± 0,014
Южный № 2	2	0,1523	0,0498	43,125	
Южный № 3	2	0,1478	0,0503	42,2771	
Северный № 1	2	0,1241	0,0119	29,0123	28,9511 ± 0,0145
Северный № 2	2	0,1145	0,0202	28,7514	
Северный № 3	2	0,1189	0,0174	29,0896	

С целью преобразования полученной гуминовой кислоты были рассмотрены пути её связывания с силикатом натрия. Были приготовлены водные растворы силиката натрия разной концентрации, и в каждый раствор добавили навеску гуминовой кислоты и угля. Полученный раствор перемешивали 30 минут, отстаивали 24 часа, затем отфильтровали и просушили 2 часа (табл. 6, 7).

Таблица 6. Зависимость выхода от концентрации силикагеля

Соотношение силикагеля натрия с водой	Концентрация силиката натрия	Масса фильтра с остатком,	Выход, %
1:5	22,8	4,0	38,2
1:10	12,5	5,6	31,4
1:15	8,4	6,0	30,5
1:20	6,5	6,5	27,5
1:50	2,7	6,8	24,1
1:100	1,4	7,1	20,1

Таблица 7. Зависимость выхода от температуры

№	200 °С	500 °С	1000 °С
1	32,1	34,1	38,6
2	32,6	35,2	37,2
3	32,7	36,1	36,2
4	31,02	34,1	34,1
5	31,45	34,1	36,7

Заключение. Данное исследование предоставило важную информацию о Зайсанском буром угле, которая ранее не анализировалась, и определило оптимальные способы и условия извлечения гуматов: активация серной кислотой с соотношением твердой и жидкой фаз 1:8 при температуре 40 °С и экстракция пирофосфатным методом. Оптимизированный метод может привести к получению гуминовых веществ из местного покрытия без необходимости создания специальных условий и использования дорогостоящих импортных реагентов.

Список литературы

1. Органоминеральный сорбент на основе цеолита и способ его получения : пат. RU 2 287857 С1/ Мешкова И.Н., Никашина В.А., Гринев В.Г., Ушакова Т.М., Серова И.Б., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А. – заявл. 03.08.2005 г.; опубл. 10.10.2006 г., Бюл. № 28.

2. Переломов Л.В., Лагунова Н.Л., Переломова К.В. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2013. – № 6. – Ч. 2. – С. 237-245.
3. Архиреев В.П., Ибрагимов М.А., Трофимова Ф.А. Влияние состава слоистых силикатов типа бентонитов на терmostойкость резин из силоксанового каучука // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 2. – С. 60-63.
4. Неверов А.Л., Гусев А.В., Минеев А.В. Буrowые растворы с низким содержанием твердой фазы для бурения комплексами ССК на основе бентонитов Таганского месторождения // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технология. – 2013. – № 1. – Т. 6. – С. 95-106.
5. Буглак Н.П., Тарасенко В.С., Мирошниченко Н.В. Возможность использования природного адсорбента «Бента» (БЕНТОНИТ) в лечении и профилактике хронических интоксикаций ионами тяжелых металлов // Крымский терапевтический журнал. – 2010. – № 2. – Т. 2. – С. 337-339.
6. Перминова И.В. «Химия в жизнь», №1, 2008 г. – режим доступа <http://elementry.ru/lib/430559>.
7. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990.
8. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечеева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов: В сб. «Гуминовые вещества в биосфере». – М.: Наука, 1993.
9. Садовникова Л.К., Якименко О.С., Богаченко Ю.Н., Эдешева Н.А. Гуминовые препараты - детоксиканты и регуляторы роста // Материалы 2-й Международной научно-практической конференции «Дождевые черви и плодородие почв». – Владимир, 2004.
10. Луин В.В., Тундо П., Локтева Е.С. Зеленая химия в России. – Изд-во Моск. ун-та, 2004.
11. Пройдаков А.Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // Химия твердого топлива. – 2009. – № 1. – С. 13-19.
12. Ешова Ж.Т. Разработка способов получения моторных топлив и гуминовых кислот из углекаяктинского месторождения: Автореферат дисс. – Алматы, 2002. – 124 с.
13. Ермолдина Э.Т. Синтез и каталитические свойства полимерметаллических комплексов палладия с гуматом калия: Автореферат дисс. – Алматы, 2010. – 98 с.
14. Каирбеков Ж.К., Арзиев Ж., Емельянова В.С., Байжомартов Е.А. Получение гуминовых производных с повышенной сорбционной поверхностью на минеральных матрицах // Вестник КазНУ. – 2013. – №3. – С. 136-143
15. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.

References

1. Organomineral'nyj sorbent na osnove ceolita i sposob ego polucheniya. Pat. RU 2 287857 S1 / Meshkova I.N., Nikashina V.A., Grinev V.G., Ushakova T.M., Serova I.B., Kudina O.I., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. – zayavl. 03.08.2005 g.; opubl. 10.10.2006 g., Byul. № 28.
2. Perelomov L.V., Lagunova N.L., Perelomova K.V. Adsorbciya svinca natrievym bentonitom i bentonitom, modifitsirovannym gidroksidom alyuminiya, v prisutstvii organicheskikh kislot // Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki. – 2013. – № 6. – CH. 2. – S. 237-245.
3. Arhireev V.P., Ibragimov M.A., Trofimova F.A. Vliyaniye sostava sloistyh silikatov tipa bentonitov na termostojkost' rezin iz siloksanovogo kauchuka // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2009. – № 2. – S. 60-63.
4. Neverov A.L., Gusev A.V., Mineev A.V. Burowye rastvory s nizkim soderzhaniem tverdoj fazy dlya bureniya kompleksami SSK na osnove bentonitov Taganskogo mestorozhdeniya // ZHurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologiya. – 2013. – № 1. – T. 6. – S. 95-106.
5. Buglak N.P., Tarasenko V.S., Miroshnichenko N.V. Vozmozhnost' ispol'zovaniya prirodnogo adsorbenta «Benta» (BENTONIT) v lechenii i profilaktike hronicheskikh intoksikacij ionami tyazhelyh metallov // Krymskij terapevicheskij zhurnal. – 2010. – № 2. – T. 2. – S. 337-339.
6. Perminova I.V. «Himiya v zhizni'», №1, 2008 g. – rezhim dostupa <http://elementry.ru/lib/430559>
7. Orlov D.S. Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikacii. – M.: Izd-vo MGU, 1990.
8. Varshal G.M., Velyuhanova T.K., Koshcheeva I.YA. Geohimicheskaya rol' gumusovyh kislot v migracii elementov: V sb. «Guminovye veshchestva v biosfere». – M.: Nauka, 1993.
9. Sadovnikova L.K., YAKimenko O.S., Bogachenko YU.N., Edesheva N.A. Guminovye preparaty - detoksikanty i regulatory rosta // Materialy 2-j Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Dozhdevye chervi i plodorodie pochv». – Vladimir, 2004.

10. Lunin V.V., Tundo P., Lokteva E.S. Zelenaya himiya v Rossii. – Izd-vo Mosk. un-ta, 2004.
11. Projdakov A.G. Guminovye kisloty iz mekhanootobrabotannykh uglej // Himiya tverdogo topliva. – 2009. – № 1. – S.13-19.
12. Eshova ZH.T. Razrabotka sposobov polucheniya motornykh topliv i guminovykh kislot iz uglya kiyaktinskogo mestorozhdeniya: Avtoreferat diss. – Almaty, 2002. – 124 s.
13. Ermoldina E.T. Sintez i kataliticheskie svoystva polimermetallicheskikh kompleksov palladiya s gumatom kaliya: Avtoreferat diss. – Almaty, 2010. – 98 s.
14. Kairbekov ZH.K., Arziev ZH, Emel'yanova V.S., Bajzhomartov E.A. Poluchenie guminovykh proizvodnykh s povyshennoy sorbcionnoy poverhnost'yu na mineral'nykh matricah. «Vestnik KazNU» . – 2013. – №3. – S. 136-143.
15. Orlov D.S. Himiya pochv. – M.: Izd-vo MGU, 1992. – 400 s.