Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 606(043)

Қолжазба құқығында

МАРАТ АДЕЛЬ ҚАНАТҚЫЗЫ

Картоптың өнімділігін арттыру үшін қоңыр көмір негізінде топырақ қоспасын алудың биотехнологиясын жасау

8D05105 – Биотехнология

Философия докторы (PhD)
ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесші:	Биотехнология кафедрасының профессоры, PhD. Акимбеков Н.Ш.
Шетелдік ғылыми кеңесші:	Рио-Гранде аңғарындағы Техас университетінің (АҚШ) профессоры Razzaque M.S.

Алматы-2025

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР		3
АНЫҚТАМАЛАР		4
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР		5
КІРІСПЕ		6
1	**Әдебиетке шолу**	11
1.1	Қоңыр көмірдің қалыптасу тарихы, өндірісі және әлемдегі қоры	11
1.2	Қоңыр көмірдің құрамы мен сорбциялық сипаттамалары	14
1.3	Көмірдің ұшпа күлі, қоңыр көмірді жағудан пайда болатын қалдық	16
1.4	Төмен сапалы көмірлерден алынған гумин қышқылдары - топырақ құнарлығының негізгі компоненті	20
1.5	Қоңыр көмірді қолдану және оның ауыл шаруашылығында қайта өңделуі	30
2	**ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ МЕН МАТЕРИАЛДАРЫ**	38
2.1	Зерттеу объектілері	38
2.2	Ризобактерияларды бөліп алу және сипаттау	39
2.3	Гумин қышқылының көмірдің ұшпа күліне адсорбция және десорбция әдістері	41
2.4	Жылыжай тәжірибелері	41
2.5	Картоп өсімдігінің фенологиялық өсу параметрлерін анықтау әдістері	43
2.6	Статистикалық талдау әдістері	44
3	**ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ**	45
3.1	Көмір ұшпа күлінің физико-химиялық құрамы	45
3.2	Қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының сипаттамасы	50
3.3	Ризосфералық бактерияларды бөліп алу, идентификациялау және микробиологиялық қасиеттері	54
3.4	Гумин қышқылының ұшпа күл бетіне модификациясы	58
3.5	Гумин қышқылымен байытылған ұшпа күл негізіндегі композиттің физико-химиялық қасиеттері	61
3.6	Композитті қоспаның топыраққа әсері	69
3.7	Композитті қоспаның картоп өсімдігіне әсері	80
Қорытынды		89
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі		91
Қосымшалар		

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертациялық жұмыста келесі нормативтік сілтемелер қолданылды:

МЕМСТ 12.1.005-88 – Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жұмыс аумағындағы ауаға қойылатын жалпы санитариялық-гигиеналық талаптар.

МЕМСТ 7.32-2001. Ғылыми-зерттеу жұмысы туралы есеп. Дизайн құрылымы мен ережелері.

МЕМСТ 7.1-2003. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МЕМСТ 27593-88. Топырақ. Терминдер мен анықтамалар.

МЕМСТ 28168-89. Топырақ. Сынама алу.

МЕМСТ 17.4.4.02-84. Табиғатты қорғау. Топырақ. Химиялық, бактериологиялық, гельминтологиялық талдау үшін сынамаларды іріктеу және дайындау әдістері.

МЕМСТ 26213-91. Топырақ. Классикалық әдіс бойынша топырақтың агрохимиялық көрсеткіштерін анықтау.

МЕМСТ 25100-95. Топырақ. Жіктеу.

МЕМСТ 17.5.3.06-85. Табиғатты қорғау. Топырақ. Рекультивациялық жұмыстарды жүргізуге қойылатын жалпы талаптар.

МЕМСТ 28168-90. Өсімдіктер. Сынама алу.

МЕМСТ 26483-85. Топырақ. Талдау жүргізуге қойылатын жалпы талаптар.

МЕМСТ 29270-95. Ауыл шаруашылығы өнімдері. Нитраттардың құрамын анықтау.

МЕМСТ 53117-2008. Органикалық тыңайтқыштар және топырақ жақсартқыштар. Агрохимиялық көрсеткіштерді анықтау.

АНЫҚТАМАЛАР

Осы диссертациялық жұмыста келесі анықтамалар қолданылды:

Көмірдің ұшпа күлі – бұл көмірдің жану процесінен кейін түзілетін минералды қалдық, ол жылу электр станциялары мен өндірістік қазандықтарда көмір отынын жағу нәтижесінде пайда болады. Бұл қалдық күрделі химиялық құрамға ие, оның негізін кремнезем (SiO_2), алюминий оксиді (Al_2O_3), темір оксиді (Fe_2O_3), кальций оксиді (CaO), магний оксиді (MgO) және басқа да элементтер құрайды.

Топырақ қоспасы – топырақтың құрылымы мен қоректік құрамын жақсартуға арналған минералды және органикалық компоненттер қоспасы.

Гуминді заттар – топырақтағы органикалық заттардың құрамына кіретін жоғары молекулалық, күрделі құрылымды табиғи қосылыстар тобы. Олар өсімдік пен жануар тектес қалдықтардың микробиологиялық және биохимиялық ыдырауы нәтижесінде түзіледі. Гуминді заттар топырақтағы көміртек айналымының маңызды бөлігі болып табылады және топырақтың құнарлығын, құрылымын, ылғал ұстау қабілетін жақсартуда негізгі рөл атқарады.

Органоминералды топырақ қоспасы (ОТҚ) –органикалық және минералды компоненттердің үйлесімі негізінде дайындалған, өсімдіктерді теңдестірілген әрі ұзақ мерзімді заттармен қамтамасыз етіп, топырақтың құнарлығын арттыратын экологиялық тиімді қоректік қоспа.

Биопрепараттар – тірі микроорганизмдер немесе олардың метаболиттері негізінде жасалған, ауыл шаруашылығында, экологияда және медицинада қолданылатын биологиялық әсері бар құралдар. Олар табиғи процестерге негізделген және өсімдіктерді қорғау, топырақ құнарлығын арттыру, зинкестермен және аурулармен күресу, органикалық қалдықтарды ыдырату сияқты мақсаттарда пайдаланылады.

Азот сіңіруші бактериялар – атмосфералық азотты өсімдіктерге қолжетімді қосылыстарға айналдыратын микроорганизмдер.

Фосфорды солюбилизациялаушы бактериялар – топырақтағы қиын еритін фосфор қосылыстарын өсімдіктерге қолжетімді түрге айналдыратын бактериялар.

Катион алмасу сыйымдылығы – топырақтың қоректік заттарды сіңіріп, алмасуға қабілеттілігі, бұл оның құнарлылығына әсер етеді.

Топырақтың биологиялық белсенділігі – микроорганимздер арқылы органикалық заттардың ыдырауы мен қоректік элементтердің айналымын сипаттайтын көрсеткіш.

Картоп өнімділігі – бірлік ауданнан жиналған картоп мөлшері, ол топырақтың сапасы мен агротехникалық шараларға байланысты.

Полимеразды тізбекті реакция (ПТР) – биологиялық материалдағы (үлгідегі) белгілі бір нуклеин қышқылы фрагменттерінің (ДНҚ немесе РНҚ) шағын концентрациясының айтарлықтай жоғарылауына қол жеткізуге мүмкіндік беретін молекулалық биология әдісі.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Осы диссертациялық жұмыста келесі белгілеулер мен қысқартулар қолданылды:

ҚКҚ – қоңыр көмір қалдықтары
ТОК-топырақтағы органикалық көміртегі
ТОЗ-топырақтағы органикалық заттар
ГҚ – гумин қышқылы
ҰК-ұшпа күл
ӨӨЫР-өсімдік өсуін ынталандырушы ризобактериялар
КТБ- кология түзуші бірлік
ИСҚ-индол сірке қышқылы
рН – сутектік көрсеткіш
ТГТ-термогравиметриялық талдау
СЭМ-сканерлеуші электрондық микроскоп
ФБ – фосфор солюбилизациялаушы бактериялар
ИҚ-спектроскопия – инфрақызыл спектроскопия
ПТР – Полимеразды тізбекті реакция;
РНҚ – Рибонуклеин қышқылы;
мг – миллиграмм
мл – миллилитр
сек – секунд
г – грамм
% – пайыз
^{o}C – Цельсий градусы
см – сантиметр
мкм – микрометр
нм-нанометр
сағ – сағат

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Бұл ғылыми зерттеу жұмысы егін шаруашылығында маңызды органоминералды топырақ қоспасын әзірлеу және оның картоп өсімдігінің өсуі мен өнімділігіне қолдану мүмкіндігін анықтауға арналған. Жұмыста көмірдің ұшпа күлі мен гумин қышқылы негізіндегі композитті қоспаның физико-химиялық қасиеттері, сондай-ақ оның ризобактериялармен бірге топырақтың механикалық құрылымына, химиялық параметріне және микробиологиялық белсенділігіне әсері зерттелді. Зерттеу барысында топырақ құнарлығын арттыру үшін композитті қолданудың тиімділігі анықталып, оның картоп дақылының өсуіне, дамуына және сапа көрсеткіштеріне әсері бағаланды. Зерттеу нәтижелері топырақтың сапасын оңтайландыруға және егін шаруашылығының өнімділігін арттыруға мүмкіндік беретін органоминералды топырақ қоспаларын әзірлеу және ауыл шаруашылығы тәжірибесіне енгізу үшін пайдаланылуы мүмкін.

Тақырыптың өзектілігі: Қазіргі уақытта әлемде топырақтың экологиялық жағдайының нашарлауы және ауыл шаруашылығы өнімдеріне деген сұраныстың артуы топырақ құнарлылығын қалпына келтірудің жаңа, тиімді әрі экологиялық қауіпсіз әдістерін іздестіруді талап етеді. Қазақстанның көптеген аймақтарында топырақ эрозиясы, оның органикалық заттарының азаюы және физико-химиялық көрсеткіштерінің төмендеуі сияқты мәселелер өзекті болып отыр.

Қазақстанда көмір өнеркәсібі кеңінен дамыған. Жыл сайын өндіріс орындарынан кең көлемде көмірдің ұшпа күлі мен көмір қалдықтары бөлініп шығады. Бұл қалдықтардың көпшілігі қазіргі таңда тиімді пайдаланылмай, экологиялық мәселелердің туындауына себепкер болуда. Алайда, осы өндірістік қалдықтарды қайта өңдеп, ауыл шаруашылығы саласында топырақ қоспасы ретінде пайдалану мүмкіндігі зор. Өйткені, көмірдің ұшпа күлі мен көмірден бөлініп алынған гумин қышқылы топырақтың физико-химиялық қасиеттерін жақсартып, оның құнарлылығын арттырады, өсімдіктердің өсуі мен дамуына оңтайлы әсер етеді және топырақтың микробиомының белсенділігін күшейтеді. Мәселен, көмірдің ұшпа күлінің құрамында өсімдіктерге қажетті калий, кальций, магний, фосфор сияқты элементтер кездеседі. Олар топырақтың қышқылдану деңгейін төмендетіп, құрылымын жақсартады және микробиологиялық белсенділікті арттырады.

Гумин қышқылы – өсімдік пен жануар қалдықтарының ыдырауынан пайда болған жоғары молекулалы органикалық қосылыстар тобы (65-70%). Олар топырақтың құрылымын жақсартып, қоректік заттардың алмасуын реттейді. Сонымен қатар, гумин қышқылы топырақтың буферлік қасиеттерін арттырып, ауыр металдардың уыттылығын төмендетеді, зиянды заттардың өсімдікке сіңуін азайтады. Қоңыр көмірдегі гумин қышқылының мөлшері шамамен 30-80% аралығында болады.

Көмірдің ұшпа күлі мен гумин қышқылын кешенді түрде қолдану – ауыл шаруашылығында экологиялық таза әрі арзан топырақ қоспасының көзі

ретінде тиімді болуы мүмкін. Әсіресе бұл тәсіл картоп өсімдігі үшін ерекше нәтижелі, себебі картоп – Қазақстанның азық-түлік нарығында маңызы зор ауыл шаруашылық дақылдарының бірі.

Өсімдіктің өсуін ынталандыратын ризобактериялар (ӨӨЫР) өсімдіктің ризосферасында тіршілік етіп, өсімдіктердің өсуіне жағдай жасайтын, азотты бекітетін, фосфор мен калийдің өсімдікке қолжетімді формаларын бөлетін пайдалы микроорганизмдер тобы. Сонымен қатар, олар фитопатогенді микроорганизмдердің дамуын тежеп, өсімдіктің стресске төзімділігін күшейтеді. Өз кезегінде, көмірдің ұшпа күлі, гумин қышқылы және ризобактериялар негізіндегі кешен топырақтың экожүйесін қалыпқа келтіріп, ондағы микробиоценоздың белсенділігін күшейтудегі үлесі зор.

Көмірдің ұшпа күлі, гумин қышқылы және ризобактериялар негізіндегі топырақтың қоспасын қолдану арқылы картоптың өнімділігі мен сапасын арттыру, топырақтың биологиялық және физико-химиялық көрсеткіштерін оңтайландыру — ауыл шаруашылығы ғылымы мен өндірістік тәжірибе үшін өзекті мәселе. Бұл зерттеу Қазақстандағы көмір өндірісіндегі қалдықтардың экологиялық мәселелерінің бірін шешуге және топырақ құнарлылығын қалпына келтірудің тиімді әдістерін ұсынуға негізделген.

Жұмыстың мақсаты: Көмірдің ұшпа күлі, гумин қышқылы және ризобактериялар негізіндегі композитті қоспаны құрастыру және оның топырақтың физико-химиялық және биологиялық көрсеткіштеріне, сонымен қатар картоп дақылының өсіп-дамуына әрі өнімділігіне әсерін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

1. Шикізаттарды (көмірдің ұшпа күлі мен қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылы) дайындау және сипаттау.
2. Ризобактерияларды бөліп алып, сәйкестендіру және олардың азотты бекіту мен фосфорды солюбилизациялау қабілетін анықтау.
3. Көмірдің ұшпа күлі мен гумин қышқылы негізіндегі композитті топырақ қоспасын құрастыру және оның физико-химиялық қасиеттерін: элементтік құрамын, рентгенқұрылымдық талдау және сканирлеуші электрондық микроскоп арқылы зерттеу, сондай-ақ сорбциялық қаиеттерін анықтау.
4. Композитті қоспа мен ризобактериялардың әсерінен топырақтың физико-химиялық және микробиологиялық қасиеттерінің өзгерістерін, оның ішінде қоректік элементтердің мөлшерін, ферменттік белсенділігін және микроорганизмдер санын зерттеу.
5. Картоп өсімдігінің өсуі мен өнімділігіне композитті қоспа мен ризобактериялардың ықпалын бағалау.

Зерттеу объектілері: Көмірдің ұшпа күлі үлгілері Қазақстан Республикасының Павлодар облысындағы, Ақсу көмір электр станциясынан (52°07'04.9"N 76°52'30.7"E) алынды.

Гумин қышқылы қоңыр көмір үлгілерінен бөлініп алынды. Қоңыр көмір үлгілері Қазақстан Республикасының Павлодар облысындағы, Екібастұз бассейніндегі ашық көмір шахталарынан (51°41'08.0"N 75°27'26.0"E) алынды.

Ризобактериялардың дақылдары Қазақстан Республикасының Павлодар облысындағы Екібастұз кен орнының көмірмен ластанған аймақтарында өскен өсімдік тамырларынан бөлініп алынды.

Зерттеу әдістері: Зерттеу жұмысында дәстүрлі және заманауи микробиологиялық әдістер қолданылды, атап айтқанда, ризобактериялар штамдарын идентификациялау үшін Сэнгер бойынша геннің 16s rRNA секвенирлеу арқылы молекулярлық-генетикалық сәйкестендіру жүргізілді. Көмірдің ұшпа күлінің, қоңыр көмір мен топырақ қоспасының қасиеттері сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ), термо-гравиметриялық және дифференциалды сканерлеуші калориметриялық талдау, рентгендік флуоресценстік талдау, рентгендік дифракция, Брунауэр-Эммет-Теллер (BET) порозиметриялық талдау, элементтік талдау арқылы сипатталды. Топырақ үлгілеріне физикалық (ылғалдылық, тығыздық, су өткізгіштік, кеуектілік) және химиялық (pH, азот, фосфор және калий) талдаулар жүргізілді; сондай-ақ ферменттік белсенділікті анықталды. Картоп дақылының биохимиялық көрсеткіштері, атап айтқанда, крахмал мөлшері, С дәрумені, редуцирлеуші қант және жалпы қант, нитраттар саны анықталынды. Сонымен қатар, ақуыз және ылғалдылық мөлшері есептелінді.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы: Бұл зерттеу жұмысында көмірдің ұшпа күлі, гумин қышқылы және ризобактериялар негізінде композитті қоспа құрастырылды және оның топырақ пен картоп өсімдігіне кешенді әсері алғаш рет жан-жақты зерттелді. Композиттің құрамындағы компоненттердің топырақтың физико-химиялық қасиеттеріне оңтайлы әсер етіп, ондағы микробиотаның биологиялық белсенділігін арттыратындығы ғылыми түрде көрсетілді. Мұндай кешенді тәсіл топырақтың құнарлығы мен ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігін арттыруда маңызды құрал бола алады. Бұл зерттеу жұмысы көмір қалдықтарын экологиялық тұрғыдан қауіпсіз әрі тиімді қайта өңдеу жолдарын дамытуға, тұрақты әрі тиімді ғылыми-практикалық база қалыптастыруға мүмкіндік береді.

Жұмыстың ғылыми және практикалық маңыздылығы: жүргізілген зерттеу көмірдің ұшпа күлі, гумин қышқылы және ризобактериялар негізіндегі композиттік қоспаның топырақтың агрохимиялық қасиеттерін арттырудағы рөлін ғылыми тұрғыдан негіздеді. Алынған мәліметтер өңделген топырақтың физико-химиялық және микробиологиялық қасиеттерінің өзгерісін сипаттай отырып, органоминералды топырақ қоспасының әсер ету механизмін теориялық жағынан толықтырды. Бұл мәліметтер топырақтың эколого-экономикалық аспектілері мен ауыл шаруашылығы биотехнологиясын дамыту саласы үшін маңызды. Практикалық тұрғыдан алғанда көмір өндірісіндегі қалдықтарды ауыл шаруашылығында экологиялық тұрғыдан қауіпсіз, арзан және тиімді топырақ қоспасын дайындау үшін қолданылу мүмкіндіктері айқындалды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Жүргізілген зерттеу нәтижелері ұшпа күл мен гумин қышқылының өзара әрекеттесу қабілетінің жоғары екенін көрсетті. Бұл бейтарап pH

жағдайында оның адсорбциялық белсенділігінің артуымен қатар жүреді. Сонымен қатар, ұшпа күлге адсорбцияланған гумин қышқылы біртіндеп босап шығуға (десорбцияға) қабілетті, бұл оны биофункционалды топырақ қоспаларын әзірлеу кезінде ескерілуі тиіс.

2. Смарт-ауыл шаруашылығы саласында макро- және микроэлементтермен байытылған органоминералды қоспалармен қатар, өсімдіктердің өсуін биоынталандыратын әдістері де қажет. Мұндай тәсілдердің бірі – биологиялық белсенді заттардың көздерін қолдану. Ризобактериялар — топырақ микробиомының маңызды бөлігі болып табылатын биоинокулянттар. Көмірдің ұшпа күлі мен гумин қышқылы негізінде композиттер жасау барысында ризобактерияларды қолдану топырақ құнарлылығын сақтау мен арттыруға септігін тигізеді. Осы зерттеу аясында екі штамм ризобактериялар – *Pseudomonas koreensis* және *Achromobacter* sp. бөлініп алынып, қолданылды. Олар азотты бекіту және фосфорды еріту қабілетіне ие, бұл топырақтың биологиялық белсенділігін күшейтеді.

3. Шикізат ретінде Екібастұз көмір бассейнінен алынған көмірді жағу нәтижесінде түзілген ұшпа күл (Ақсу ЖЭС, Павлодар облысы) пен сол көмірден бөлініп алынған гумин қышқылы пайдаланылды. Күл мен органикалық компоненттерден жасалған топыраққа арналған композиттік қоспа қоршаған ортаға зиянды әсерді азайтады және өсімдіктердің өсуіне ықпал ететін агрономиялық құндылыққа ие.

Жұмыстың ғылыми зерттеу бағдарламасымен байланыстылығы: Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті (AP13268305) және Қазақстан Республикасы Ауыл шаруашылығы министрлігі (BR10764907) тарапынан қаржыландырылды.

Қорғауға ұсынылатын ғылыми жұмыс нәтижелерінің жасақталуына қосқан диссертанттың жеке үлесі: Барлық зерттеу жұмыстары : әдеби деректерді талдау, зерттеудің мақсаты мен міндеттерін айқындау, тәжірибелік зерттеулер жүргізу, алынған нәтижелерді талдау және олардың статистикалық өңделуі, автордың тікелей қатысуымен жүзеге асырылды. Сонымен қатар, зерттеу барысында қолданылған әдістер мен алынған мәліметтердің сенімділігі жан-жақты қарастырылып, ғылыми негізде талданды.

Жұмыстың сыннан өтуі: Жұмыстың жекелеген бөлімдері бойынша диссертанттың қатысуымен кафедраның ғылыми семинарларында талқылаулар жүргізіліп, ұсыныстар мен пікірлер ескеріліп, жұмыс мазмұны толықтырылды.

Басылымдар: Жұмыстың негізгі нәтижелері 5 ғылыми еңбекте жарияланды, оның ішінде 3 мақала беделді Scopus халықаралық деректер базасына енген: Biology (71%, SJR 0.815), ES Materials & Manufacturing (98%, SJR 0.621) және International Journal of Design&Nature and Ecodynamics (55%, SJR 0.230). 2 ғылыми тезис конференция материалдарында жарияланды.

Диссертацияның құрылымы: Диссертациялық жұмыс компьютерлік мәтін бойынша 115 беттен тұрады, 26 сурет пен 23 кестені қамтиды. Диссертация кіріспеден, әдеби шолудан, зерттеу нысаны мен әдіс-тәсілдерден, зерттеу нәтижелері мен қорытындылардан, қосымшалардан тұрады. Пайдаланылған ғылыми әдебиеттер тізіміне барлығы 320 атау енгізілген.

1 Әдебиетке шолу

1.1 Қоңыр көмірдің қалыптасу тарихы, өндірісі және әлемдегі қоры

Қоңыр көмірдің ірі алаптары мезозой мен каинозой дәуірлерінің шөгінділерімен сипатталады. Ерекше жағдай ретінде Шығыс Еуропа платформасындағы төменгі таскөмірлі қоңыр көмірлерді (Подмосковье бассейні) атап өтуге болады (Подмосковье бассейні). Еуропада қоңыр көмір қабаттары неоген мен палеоген дәуірлерінің шөгінділерімен байланысты болса, ал Азияда олар көбінесе Юра кезеңімен, сирек жағдайда бор мен палеоген-неоген дәуірлерінің шөгінділерімен байланысты. Ресейдегі қоңыр көмірдің негізгі қорлары Юра дәуірінің шөгінділеріне тән [1].

Әлемдік қоңыр көмір қорлары (600 м тереңдікке дейін) 4,9 трлн тонна құрайды, оның ішінде нақты есептелгені – 1,3 трлн тонна, өлшенгені – 0,3 трлн тонна. Негізгі қорлар Ресей, Германия, Польша және Австралияда шоғырланған.

2023 жылғы мәліметке сәйкес, әлемдегі қоңыр көмір қорлары бойынша алдыңғы қатарлы елдерде келесідей көрсеткіштерге ие (кесте 1) [2].

Кесте 1- Әлемдік қоңыр көмір қорлары

№	Елдер	Қоңыр көмір қорлары (млн тонна)
1	АҚШ	248 941
2	Ресей	162 166
3	Австралия	76 508
4	Германия	35 900
5	Қазақстан	25 605
6	Индонезия	11 728
7	Түркия	10 975
8	Қытай	8 128
9	Польша	5 865
10	Үндістан	5 073
11	Бразилия	5 049
12	Греция	2 876
13	Украина	2 336
14	Канада	2 236

Қазақстан қоңыр көмір қоры бойынша әлемде алғашқы ондыққа кіреді. Мемлекеттік баланс бойынша 49 кен орны есепке алынған және қорлары 33,6 млрд тоннаны құрайды, оның ішінде тас көмір – 21,5 млрд тонна, қоңыр көмір – 25,6 млрд тонна. Кен орындарының негізгі бөлігі Орталық (Қарағанды және Екібастұз көмір алаптары, сондай-ақ Шұбаркөл кен орны) және Солтүстік Қазақстанда (Торғай көмір алабы) орналасқан [3].

Қазіргі уақытта Қазақстанда көмір өндіру 33 компаниямен жүзеге асырылады, олардың ең ірілері – «Қазақмыс» корпорациясы, «Арселор

Миттал Теміртау» көмір департаменті, «Богатырь Көмір», «Борлы» көмір департаменті.

Төмендегі кестеде Қазақстан аумағындағы негізгі көмір алаптары көрсетілген. Негізгі бөлігі елдің солтүстік, шығыс және орталық өңірлерінде орналасқан (Сурет 1).



Сурет 1 – Қазақстан аумағындағы негізгі көмір алаптары [4]

Орталық Қазақстандағы ірі көмір кен орындарының бірі Павлодар облысында орналасқан Екібастұз көмір алабы. Ол 155 км² аумақта орналасқан, ұзындығы 24 км және ең кең жері 8,5 км. Бұл кен орнындағы жалпы геологиялық қорлар шамамен 10 млрд тоннаны құрайды [5].

Қазақстанның көмір өнеркәсібі – экономикадағы ірі салалардың бірі. Соңғы жылдары қоңыр көмір экспорты 6,5 есе өсті. [6].

Республиканың 2023–2029 жылдарға арналған отын-энергетика кешенін дамыту тұжырымдамасына сәйкес, жыл сайын көмір өндіру көлемін арттыру жоспарланған [7]. Халықаралық энергетикалық агенттіктің 2022 жылғы «Coal 2022» есебінде Қазақстанда қатты отын өндірісі жыл сайын 4,5%-ға өсіп, 108 млн тоннаға жететіні көрсетілген. 2023 жылы 113,9 млн тонна көмір өндірілді: оның ішінде 108,1 млн тоннасы — тас көмір**,** 5,8 млн тоннасы — қоңыр көмір**.** Бұл 2021 жылмен салыстырғанда 1,9%-ға көп [8].

Экспорт көлемі де ұлғайып, жалпы 32,5 млн тонна қатты отын шетелге шығарылды. Алайда 2024 жылы Индустрия және құрылыс министрлігі тарапынан қоңыр көмірді экспорттауға шектеу енгізілді, бұл ел ішіндегі энергиямен қамтамасыз ету және жылыту маусымына дайындық мақсатында жүзеге асырылды.

1.1.1 Қоңыр көмірді өндіру мен пайдаланудың экологиялық салдары

Қоңыр көмір ашық карьерлерде өндірілетіндіктен арзан әрі қолжетімді, жергілікті жұмыс орындарын қамтамасыз етіп - ішкі энергия көзі ретінде пайдаланылады. Дегенмен**,** экологиялық тұрғыдан айтарлықтай зиян келтіреді. Ең басты мәселе – қоңыр көмірді жағу кезінде ауаға күкірт диоксиді (SO_2), азот оксидтері (NO_x), қатты бөлшектер (PM10, PM2.5), ауыр металдар (қорғасын, кадмий, сынап) сияқты ластаушы заттардың көп мөлшерде бөлінуі. Бұл заттар адам денсаулығына қауіпті, әсіресе тыныс алу жолдарына теріс әсер етеді [9].

Сонымен қатар, қоңыр көмірден (CO_2) көп бөлінеді: тас көмірмен салыстырғанда – көбірек, ал газға қарағанда – 3–7 есе артық. Мысалы, Еуропа Одағы елдерінде қоңыр көмір өндірісін ұлғайту жыл сайынғы CO_2 шығарындыларын 118 млн тоннаға арттыруы мүмкін.

Қоңыр көмір өндірісіне қатысты жиі айтылатын сындардың бірі — оны жағу кезінде атмосфераға көп мөлшерде ластаушы заттардың бөлінуі**.** Бұл процесс қоршаған ортаға, адам денсаулығына және жергілікті микроклиматқа айтарлықтай кері әсерін тигізеді [10,11]. Жану кезінде ауаға бөлінетін негізгі зиянды заттарға PM10 сияқты тыныс алатын ұсақ бөлшектер**,** SO_2**,** NO_x, CO**,** шаң-тозаң, сондай-ақ ауыр металдар – кадмий, қорғасын, сынап және CO_2 жатады [12].

Бұдан бөлек, қоңыр көмірдің геологиялық ерекшеліктеріне байланысты, оның құрамында улы металдармен қатар радиоактивті элементтер де кездесуі мүмкін, олар жану кезінде ұшпа күлмен бірге таралады, бұл денсаулыққа қосымша қауіп төндіреді [13]. Қоңыр көмірді жағу кезінде басқа көмір түрлерімен салыстырғанда көмірқышқыл газы мен күкірт қосылыстары көбірек бөлінеді, бұл оның энергетикалық тиімділігін төмендетеді. Сондықтан да экологтар бұл отынды адам денсаулығына ең қауіпті деп есептейді [14]. Дегенмен, қазіргі уақытта ғалымдар қоңыр көмірді пайдалану кезінде экологиялық әсерді азайту технологияларын әзірлеу бағытында жұмыс жүргізіп жатыр. Бұл технологиялар зиянды заттардың атмосфераға таралуын азайтып, қоршаған ортаны қорғауға ықпал етуі мүмкін [15].

Нанаки және т.б. (2016) [11] зерттеулерінде парниктік газдар шығарындыларын азайту үшін қазіргі көмір технологияларын жетілдірілген жүйелермен алмастыру қажеттігі көрсетілген. Бұл әсіресе NO_x, SO_2 және PM10 сияқты зиянды заттар эмиссиясын төмендетуге мүмкіндік береді.

Қоңыр көмірдің пайдалануда басты экологиялық қауіп тек газ шығарындыларында ғана емес, сонымен қатар тыныс алу жүйесіне әсер ететін аурулармен де байланысты**.** Маркандия мен Уилкинсон (2007) [16] зерттеуінде қоңыр көмірден өндірілген әрбір 1ТВт·сағ энергия нәтижесінде орта есеппен 32,6 мезгілсіз өлім**,** 298 ауыр, және 17 676 жеңіл ауру жағдайлары тіркелетіні анықталған.

Бұл ауруларға жүрек кемістігі, созылмалы бронхит және басқа тыныс алу жүйесінің аурулары жатады. Штутгарт университетінің зерттеуіне сәйкес, Еуропада көмірмен жұмыс істейтін станциялар жыл сайын шамамен 22 000 мезгілсіз адам өліміне себеп болуы мүмкін. Бұл шығарындылар тек станция

маңында емес, сонымен қатар жел мен ауа-райы арқылы алыстағы аймақтарға да таралады. Қоңыр көмір құрамындағы сынап мөлшері тас көмірмен салыстырғанда жоғары, алайда шығарылым деңгейі ұқсас, бұл оны қоршаған орта мен денсаулыққа қауіпті етеді [17].

Қоңыр көмірдің басты техникалық кемшіліктерінің бірі — оның жоғары ылғалдылығы. Кейбір сорттарында ылғалдылық 75%-ға дейін жетеді, бұл оны кептірілген көмірмен салыстырғанда жағуға тиімсіз етеді. Сол себепті, бірдей энергия алу үшін көбірек отын жағу қажет, бұл өз кезегінде шығын мен өндірісті арттырады.

Экологиялық талаптарға сәйкес сынап шығарындыларын азайту үшін қоңыр көмірді алдын ала кептіру ұсынылады. Бұл әдіс көмірдің жылу тиімділігін арттырғанымен, өндірістік шығынды көбейтеді. Сол себепті, бұл шаралар кейбір экономикалық қиындық туғызады. Сонымен қатар, ашық тәсілмен өңдіру табиғи жер бедерін бұзып, жергілікті қоныстарға, су ресурстарына және экожүйелерге теріс әсер етеді [18]. Қоңыр көмірді пайдаланудың қоршаған ортаға әсері көптеген елдерде қоғамдық және ғылыми пікірталастардың тақырыбына айналды, себебі оның экожүйеге, тұрғындарға және табиғи ресурстарға зияны аз емес [19].

Қоңыр көмірді өндіру барысында қоршаған ортаға ауыр металдардың, органикалық ластағыштардың және қышқылды шахта суларының таралуы сияқты күрделі экологиялық мәселелер туындайды. Соңғы жылдары бұл проблемаларды шешуде биотехнологиялық әдістерді қолдану бағытында зерттеулер жүргізілуде. Акимбеков және авторластардың (2022) еңбегінде көмір орталарында тіршілік ететін микроағзалардың экожүйені қалпына келтірудегі ерекше рөлі көрсетілген [20]. Авторлар бұл микроорганизмдердің биодесульфуризация, ауыр металдарды иммобилизациялау, органикалық ластағыштарды ыдырату және қышқылды шахта суларын биоремедиациялау қабілеттерін атап өтеді. Сонымен қатар, олар көмірқабат метаны мен биогенді сутегін өндіруде энергия көзі ретінде пайдаланылуы мүмкін екендігін дәлелдейді. Осылайша, көмірді өндірудің экологиялық зардаптарын азайтуда микроағзаларға негізделген биотехнологиялық тәсілдер болашақта тиімді шешімдердің бірі бола алады.

1.2 Қоңыр көмірдің құрамы мен сорбциялық сипаттамалары

Қоңыр көмірдің негізгі химиялық компоненттері – фульвоқышқылы, гумин қышқылы, гуминдер және битум. Фульвоқышқыл – суда, спиртте, сілтіде және бейорганикалық қышқылдарда оңай еритін, қозғалмалы әрі құрылымы қарапайым органикалық қосылыстар. Олар ашық түсті, көміртек мөлшері аз және Al/Fe гидроксидтерімен тұрақты немесе тұрақсыз кешендер түзе алады [21]. Гумин қышқылы – тыңайтқыштардағы негізгі биологиялық белсенді компонент. Құрамында C, H, O, аз мөлшерде N және S бар. Құрылымдық элементтері – бензол, пиридин, алициклдік сақиналар, алифаттық тізбектер және функционалдық топтар (–COOH, –OH, –OCH_3, =C=O) [22,23]. Гумин қышқылының құрылымы қоңыр көмірдің түріне және

карбонизация дәрежесіне байланысты. Карбонизация күшейген сайын белсенді топтар жойылып**,** ион алмасу қабілеті төмендейді.

Негізгі физика-химиялық қасиеттері: кеуектілік, сорбциялық қабілет, гидрофильділік, ион алмасу және ісіну қасиеті [24].

Гуминдер – төмен температурада гумин және ульмин қышқылының дегидратация, декарбоксильдену немесе тотықсызданыуынан түзілетін байланыстырушы, бірақ белсенділігі төмен қосылыстар. Олар микроорганизмдер әсерінен баяу ыдырайды [25]. Битум – көмірсутектер, шайырлар және балауыздар қоспасы. Химиялық белсенділігі төмен, сыртқы әсерлерге төзімді [26].

Қоңыр көмірдің адсорбциялық қабілеті әлі толық зерттелмегенімен, оның физика-химиялық қасиеттері қызығушылық тудырады. Зерттеулер көрсеткендей, адсорбция қысым артқан сайын көбейіп**,** белгілі бір температура диапазонында азаяды [27, 28]. Ішкі факторлардың ішінде ылғалдылықтың әсері айқын – ылғалдылық артқан сайын адсорбциялық қабілет төмендейді. Мысалы, ылғалдылықтың 1%-ға артуы адсорбциялық қабілетті 25%-ға дейін төмендетуі мүмкін [29, 30]. Алайда, кейбір зерттеулер бұл байланысты сызықтық емес деп бағалайды [31].

Көмірдің мацералдық құрамына да көп мән беріледі. Витринит/гуминитке бай көмірлер инертинитке қарағанда жоғары микрокеуектілік пен үлкен беткі ауданға ие, бұл олардың адсорбциялық сыйымдылығын арттырады [32]. Дегенмен, беткі аудан мен адсорбция арасындағы байланыс барлық зерттеулерде бірдей емес – кейбір авторлар оның әсерін дәлелдесе, басқалары айқын тәуелділік таппаған [33, 34].

Көмірдің маркасы мен адсорбциялық қабілеті арасындағы байланыс та толық зерттелмеген. Көмірлену процесінде төмен сапалы көмірде күрделі физикалық және химиялық өзгерістер орын алады, бұл марканың адсорбциялық қабілетке әсерін тудырады. Рангты көмірдің орташа және жоғары деңгейінде метан адсорбциялық қабілетінің артқаны анықталғанымен, төмен сапалы көмірде бұл байланыс айқын емес [35]. Дегенмен, көмір маркасының төмен сортты көмірдің адсорбциялық қабілетіне әсері туралы нақты түсінік жоқ.

Кейбір зерттеушілер көмірдің дәрежесі артқан сайын адсорбциялық қабілеттің де артатынын анықтаған. Ли және т.б. (2016) және Фу және т.б. (2017) Ro, max=0,24-0,65% және Ro, max=0,42-0,77% көмір үлгілерін зерттеп, рангы жоғары көмірлердің ылғалдылығы аз болғандықтан, олардың адсорбциялық қабілеті артатынын көрсетті [32,34]. Бірақ басқа зерттеулерде рангы артқан сайын адсорбциялық қабілет төмендейтіні анықталған. Чжун мен Чжан Ro, max = 0,5–1,2% жағдайында адсорбциялық қабілеттің рангының өсуімен азаятынын көрсетті [36]. Тао және т.б. Ro, max=0,41-0,67% көмір үлгілерін зерттеп, рангы жоғарылаған сайын адсорбциялық қабілет төмендейтінін анықтады [37]. Бұл құбылыстың негізгі себебі – көмірлену және тығыздалу нәтижесінде төмен сапалы көмірдің беткі ауданының азаюы.

Сонымен қатар, Цзянь және т.б. (2015) Ro, max=0,33-0,65% көмір үлгілерін зерттеп, адсорбциялық қабілет пен рангы арасында тікелей байланыс жоқ деген қорытындыға келді [38].

Зерттеу нәтижелерінің айырмашылығы әртүрлі ғалымдар зерттеген көмір рангы диапазондарының өзгешелігімен түсіндіріледі. Бұдан бөлек, бұрынғы зерттеулерде қоңыр көмір мен суббитуминоздық көмірді біртұтас қарастыру адсорбциялық қабілеттің ерекшеліктерін жеткілікті дәрежеде ашуға мүмкіндік бермеген. Қоңыр көмірдің адсорбциялық қабілетіне рангының әсері әлі де қосымша зерттеуді қажет етеді.

1.3 Көмірдің ұшпа күлі, қоңыр көмірді жағудан пайда болатын қалдық

Көмірдің ұшпа күлі – жылу электр станцияларында көмірді жағу нәтижесінде пайда болатын негізгі қалдық. Бұл қалдықтардың көп мөлшерін басқару және қайта өңдеу мәселесі оның утилизациясына қатысты маңызды алаңдаушылық тудырады. Қазіргі уақытта ұшпа күлді экологиялық таза пайдаланудың бірнеше әдістері әзірленді: цементтің орнына қолдану, топырақты тегістеу, жол негіздерін және жағалауларды нығайту, кірпіш өндірісі, сондай-ақ оның ауыл шаруашылығында үлкен әлеуеті бар екені анықталды [39,40].Сонымен қатар ұшпа күл – ғылым қауымдастығы үшін басты мәселелердің бірі, өйткені бұл жылу электр станцияларында көмір жағу барысында пайда болатын негізгі қалдық [41]. Ұшпа күлдің физика-химиялық қасиеттері негізінен көмірдің түріне және жану жағдайларына байланысты [39,42]. Ұшпа күл негізінен Si, Al және Fe тұрады, сондай-ақ Ca, Na, K және Ti айтарлықтай мөлшері бар [42,43].

Зерттеулер көрсеткендей, ұшпа күлде Ca ең басым катион болып табылады, ал одан кейін Mg, Na және K орналасады. Екінші жағынан, Al көбінесе ерімейтін алюмосиликатты құрылымдарда байланысады, бұл ұшпа күлдің биологиялық уыттылығын айтарлықтай төмендетеді. Ұшпа күлдегі элементтердің жоғары концентрациясы топырақтың эдафикалық қасиеттерін жақсартады, бұл өз кезегінде ауылшаруашылық өнімділігін арттырады [44].

1.3.1 Көмірдің ұшпа күлінің физикалық қасиеттері

Ұшпа күлдің физикалық қасиеттері оның қайта қолдану мүмкіндіктеріне тікелей әсер етеді. Ұшпа күлді қайта пайдалану әлеуетіне геотехникалық мақсаттағы қолданулар кіреді [45,46], мысалы, жолдарды тұрақтандыру мен шұңқырларды, шахталарды, траншеяларды толтыру, тіреу қабырғаларын нығайту немесе қоқыс полигондарына жабын ретінде қолдану және геополимерлік материал ретінде пайдалану [47].

Ұшпа күлді қайта қолдану мүмкіндігін арттыру үшін оның құрамындағы магнитит, алюмосиликаттар, жанбай қалған көміртек және ценосфера сияқты құндылығы жоғары компоненттерді бөліп алу әдістері әзірленген. Ценосфералар – ұшпа күлдің құрамындағы ең құнды материалдардың бірі. Олардың қасиеттері: жоғары қысымға беріктік, жеңіл салмақ, суды аз сіңіру,

химиялық инерттілік және термиялық төзімділік, бұл оларды әртүрлі салаларда кеңінен пайдалануға жарамды етеді [48].

Ұшпа күлі ұсақ, ұнтақ тәрізді, негізінен сферикалық пішінді бөлшектерден тұрады, олар қатты немесе қуыс болуы мүмкін және көбінесе аморфты табиғатқа ие. Ұшпа күлі бөлшектерінің тығыздығы шамамен 2,0-ге тең, бірақ 1,6-дан 3,1-ге дейін елеулі түрде өзгереді. Бұл өзгеріс бөлшектердің пішіні, түйіршік құрамы және химиялық құрамы сияқты бірнеше факторлардың үйлесіміне байланысты [49]. Ұшпа күлінің түйіршік мөлшеріне байланысты оны құмды лай немесе лайлы құм ретінде жіктеуге болады. Сонымен қатар, ұшпа күл жоғары меншікті беткі ауданға және төмен көлемдік тығыздыққа ие. Жанбай қалған көміртек пен темірдің мөлшері ұшпа күлдің түсіне әсер етеді, ол қызғылт-сарыдан қою қызыл, қоңыр немесе ақтан сарғышқа дейін өзгеруі мүмкін [50].

1.3.2 Көмірдің ұшпа күлінің химиялық қасиеттері

Көмірдің ұшпа күлінің құрамынан 316 жеке минерал мен 188 минералды топ анықталған, бұл оны қасиеттері тұрғысынан ең күрделі материалдардың бірі етеді [51]. Дегенмен, барлық ұшпа күлдің құрамында кремний диоксиді (SiO_2) (аморфты және кристалды), алюминий оксиді (Al_2O_3) және кальций оксиді (CaO) бар, олар көмір қабаттарындағы негізгі минералды қосылыстар болып табылады. Ұшпа күлдің қышқылдығы мен кальций мен күкірттің қатынасына байланысты оны қышқыл күл (pH 1,2-ден 7-ге дейін), әлсіз сілтілі күл (pH 8-9) және күшті сілтілі күл (pH 11-13) деп жіктеуге болады [52].

Ұшпа күлден алынған көмір түріне қарай жіктеуге болады. Көмірдің төрт негізгі түрі бар: антрацит, битуминозды, жартылай битуминозды және қоңыр көмір. Битуминозды көмірдің ұшпа күлінің негізгі компоненттері: кремний, алюминий оксиді, темір оксиді және кальций, сонымен қатар әртүрлі мөлшерде көміртек болады. Қоңыр көмір мен жартылай битуминозды көмірдің ұшпа күлі кальций мен магний оксидтерінің жоғары концентрациясымен, кремний мен темір оксидтерінің аз мөлшерімен, сондай-ақ битуминозды көмірдің ұшпа күліне қарағанда төмен көміртек құрамымен ерекшеленеді. Антрацитті көмір коммуналдық қазандықтарда өте аз мөлшерде жағылады, сондықтан антрацитті көмірдің ұшпа күлі өте аз болады [53].

Ұшпа күлдің физикалық және химиялық қасиеттері көмір түріне ғана емес, сонымен қатар оны жағу әдістеріне де байланысты. Атап айтқанда, оның қасиеттері: 1) қазандықтың конфигурациясы; 2) жану шарттары мен қазандық температурасы; 3) көмір бөлшектерінің мөлшері; 4) газды тазарту жабдықтарының түріне тәуелді. Ұшпа күл әлемде көбінесе өнеркәсіптік қолданылуына байланысты екі химиялық түрге бөлінеді, әсіресе цемент өндірісінде: С класы және F класы. ASTM C618 американдық стандартқа сәйкес, құрамында SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3 массасының 70%-дан астамы бар күл F класына, ал 50-70% аралығындағы күл С класына жатқызылады. ASTM классификациясының С және F кластарындағы басқа химиялық және физикалық талаптар: SO_3 мөлшері (≤5%), ылғалдылық (≤3%), Na_2O

(опционалды түрде ≤1,5%), бөлшектер мөлшері (орташа 45 мкм өлшемінде ұсталатын ≤34% ± 5%) және күйдіру кезіндегі жоғалтулар (LOI) (F класы үшін ≤6%, кейде 12%-ға дейін) [54].

Канаданың, Ресейдің және Еуропалық Одақтың көмір күлін классификациялау жүйелері АҚШ жүйесінен ерекшеленеді; дегенмен қазіргі уақытта ортақ халықаралық классификация жүйесі жоқ.

1.3.3 Ұшпа күлдің топырақ микробиомының белсенділігіне әсері

Азық-түлікке деген сұраныстың артуы және егістік жер көлемінің азаюы ауыл шаруашылығынан бір шаршы метрден алынатын өнім көлемін арттыруды талап етеді. Бұл жағдай химиялық тыңайтқыштардың кеңінен қолданылуына себеп болды, алайда олардың ретсіз пайдаланылуы топырақтағы пайдалы микроорганизмдердің санын азайтып, құнарлылықты төмендетеді [55].

Ұшпа күлді ауыл шаруашылығында пайдалану мүмкіндіктері белсенді зерттеліп келеді. Ол құрылыс саласында (цемент, кірпіш), сондай-ақ тыңайтқыш немесе топырақ толтырғыш ретінде ұсынылады. Алайда, күл құрамының айтарлықтай өзгергіштігі мен әртүрлі топырақ типтеріне әсері туралы біржақты деректердің болмауы бұл бағытты толық жүзеге асыруға кедергі келтіреді [56].

Ұшпа күл табиғатында N пен P сияқты қоректік элементтерге тапшы және микробтық белсенділік деңгейі төмен болуы мүмкін. Алайда, ол топырақ құрылымын жақсартатын агент ретінде, әк материалы ретінде және кейбір микро- және макроэлементтердің көзі ретінде пайдалануға жарамды екені анықталған [57–59].

Сонымен қатар, ұшпа күл шөлейттенген немесе егістікке жарамсыз жерлерді қалпына келтіру үшін де қолданылуда. Алайда шамадан тыс мөлшерде енгізу топырақтағы ферменттік белсенділік пен азот айналымына кері әсер етуі мүмкін. Мысалы, күріш егістігінде 10–200 т/га мөлшерінде ұшпа күлді енгізу өнімділікке зиян келтірмей, керісінше, оны арттырған жағдайлар тіркелген [60].

Ұшпа күлге қатысты зерттеулер көбінесе оның өсімдік өсуі, өнімділік пен ауыр металдардың жиналуына әсеріне және зиянды әсерлерді төмендету жолдарына бағытталған. Алайда оның топырақтың құнарлылығы, микробтық және ферменттік белсенділігі мен азот айналымына әсері жөнінде деректер жеткіліксіз [61].

Ұшпа күл әртүрлі көлемде (0–100%) топыраққа енгізіліп, оның құрамындағы ауыр металдар мен микробтық белсенділік көрсеткіштері күріштің гүлдену кезеңінде талданды. 10%-ға дейінгі мөлшер өсімдіктер мен топырақтағы ауыр металдардың (Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Cr) концентрациясына айтарлықтай әсер етпеді. Алайда 10%-дан жоғары мөлшерде бұл көрсеткіштер күрт өскені байқалды [62].

Микроорганизмдердің реакциясы ұшпа күлдің дозасына байланысты әртүрлі болды: мысалы, саңырауқұлақтар мен актиномицеттер азайса, аэробты

бактериялар 40%-ға дейін өзгеріссіз қалды. Жалпы микробтық белсенділік пен денитрификаторлар белсенділігі артқанымен, фосфатаза ферменттерінің (қышқылдық және сілтілік) белсенділігі төмендеді. Бұл ұшпа күлдің шектеулі мөлшерде (10–20%) қолданылуы топырақтың микробтық белсенділігі мен өнімділігін арттыратынын көрсетті.

Топырақ экожүйесі полярлы молекулалар мен иондарды сіңіру қабілеті арқылы табиғи сүзгі қызметін атқарады. Бұл қасиет ластаушылардың биожетімділігін төмендетуге көмектеседі. Сонымен қатар, микроорганизмдер органикалық заттардың минералдануы мен элементтердің айналымында белсенді рөл атқарады [63]. Коллинз және Стоцкидің (2001) деректері микроорганизмдер кейбір металдарды фермент кофакторлары немесе электрон акцепторлары ретінде пайдалана алса, кейбір металдардың (мысалы, Cd, Pb, Ni) оларға уытты әсер ететінін көрсетеді [64].

Ұшпа күл құрамында ауыр металдар (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr) жоғары концентрацияда, ал қоректік элементтер — азот пен фосфор — төмен мөлшерде болады. Бұл құрам оның топыраққа әсерін күрделендіреді. Дегенмен, ұшпа күлді шектеулі мөлшерде қолдану топырақтағы микробтық белсенділікті арттыра алады, бұл оның улы әсерін әлсіретуге көмектеседі. Топырақ микроорганизмдері органикалық заттарды ыдыратып, өсімдіктерге қажетті қоректік элементтерді қолжетімді етеді. Сонымен қатар, жауын құрттары топырақтың құрылымын жақсартып, ұшпа күлдің жағымсыз әсерін азайтады [65,66].

Чандракар (2015) зерттеуінде органикалық тыңайтқыштар, ұшпа күл және әкті бірге қолдану микробтық популяцияны және дегидрогеназа мен уреаза ферменттерінің белсенділігін арттырып, топырақ денсаулығын жақсартатыны көрсетілген [67]. Ал Ли (2024) гумин қышқылы, полиакриламид, ұшпа күлі және темір сульфаты қосылған қоспа арқылы топырақтың физика-химиялық қасиеттерін жақсартуға болатынын дәлелдеді. Бұл құрам топырақтағы пайдалы микроорганизмдер — *Acidobacteria* (77,05%), *Sphingomonas* (25,60%), *Nitrospira* (20,78%) — санын арттырды [68]. Зеба Усмани (2019) зерттеулерінде вермикомпостталған ұшпа күлінің қызанақ пен баклажан өнімділігіне оң әсері, ферменттік белсенділікті және топырақ құрылымын жақсартқаны көрсетілген [69].

Жалпы, ұшпа күлді ауыл шаруашылығында қауіпсіз пайдалану үшін оның ауыр металдармен ластану ықтималдығы мен экожүйеге ұзақ мерзімді әсерін терең зерттеу қажет.

1.3.4 Ұшпа күлді егін шаруашылығында топырақ қоспасы ретінде қолдану

Көмірдің ұшпа күлі – топырақтың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік беретін материал. Ол топырақтың көлемдік тығыздығын төмендетіп, құрылымын, су ұстау қабілетін, pH деңгейін және қоректік заттар құрамын өзгерте отырып, топырақ саулығы мен ауыл шаруашылық дақылдарының өнімділігін арттырады [70].

Алайда, ұшпа күлмен жұмыс істеу экологиялық тұрғыдан қауіпсіз бола бермейді. Оның құрамында Mo, Mn, Zn, Cu сияқты микроэлементтермен қатар, As, Cr, Co, Pb, Ni, Se сияқты улы ауыр металдар кездеседі. Бұл элементтер топырақты және суды ластап, экожүйеге елеулі қауіп төндіреді. Әсіресе мышьяк аса қауіпті болып саналады – ол өкпе аурулары мен тері ауруларын тудыруы мүмкін [71, 72]. Сонымен қатар, ұшпа күлдегі еритін тұздар жер асты суларына шайылып, су сапасының нашарлауына себеп болуы мүмкін.

Дегенмен, ұшпа күлді дұрыс мөлшерде және технологиялық тәсілмен қолдану топырақтың құрылымын жақсартып, аэрация мен перколяцияны арттырады. Бұл топырақтың су мен қоректік заттарды сақтау қабілетін күшейтеді, нәтижесінде ауыл шаруашылық дақылдарының өнімділігі өседі [73].

Ұшпа күлдің құрамында органикалық көміртек, азот және фосфор аз болғандықтан, ол жалғыз өзі тиімді тыңайтқыш бола алмайды. Бірақ органикалық тыңайтқыштармен біріктірілгенде оның тиімділігі артады. Органикалық компоненттер ұшпа күлдегі ауыр металдардың биожетімділігін азайтып, топырақтағы биологиялық белсенділікті күшейтеді, бұл дақылдардың сапасы мен топырақ саулығына оң әсер етеді [74,75].

Топырақтың денсаулығын сақтау үшін биотыңайтқыштарды қолдану маңызды. Олар қоректік заттардың айналымын қамтамасыз етіп, егіншіліктің тұрақты дамуына ықпал етеді. *Azotobacter chroococcum* және әртүрлі топырақ саңырауқұлақтарымен инокуляция топырақтың құнарлылығын арттырып, өсімдіктердің өсуіне оң әсер етеді. Бұл микроорганизмдер макро- және микроэлементтердің минералдануына қатысады [76]. Сандіп Джейн және әріптестері (2022) *Azotobacter chroococcum* инокуляциясы ұшпа күлмен бірге қолданылғанда, өнімділік пен топырақ құнарлылығын арттыратынын көрсеткенімен, бұл бағытта далалық зерттеулер әлі де аз [77].

Алайда ұшпа күлдің қоршаған ортаға әлеуетті зияны, құрамындағы ауыр металдар мен токсиндердің салдарынан, оны ауыл шаруашылығында қолдануды мұқият зерттеуді талап етеді [78].

Қалдықтарды қайта өңдеу қазіргі экологиялық тұрақтылықты қамтамасыз етудегі маңызды құралдардың бірі болып табылады. Қайта өңдеу жою шығындарын азайтып, полигонға қажетті жер көлемін қысқартып, жерді басқа мақсаттарға пайдалануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бұл тәсіл қосалқы өнімдерді сату арқылы қаржылық пайда әкеліп, табиғи ресурстарды алмастыруға септігін тигізеді [79].

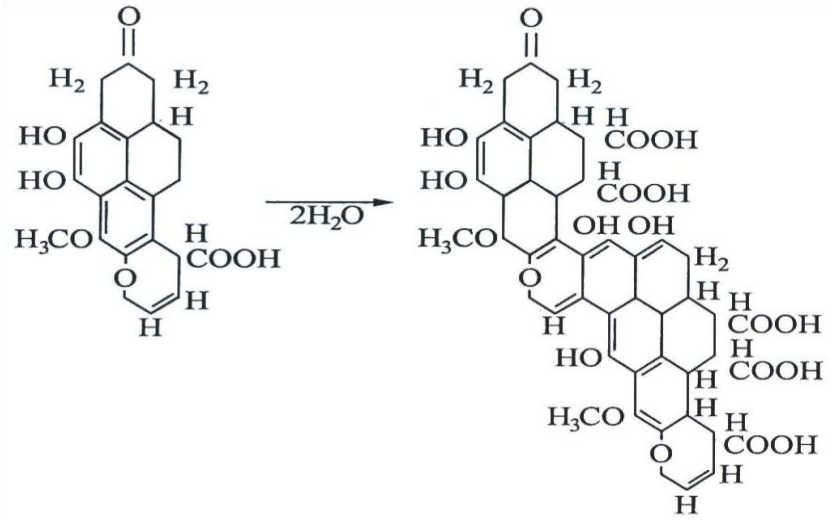
1.4 Төмен сапалы көмірлерден алынған гумин қышқылы-топырақ құнарлығының негізгі компоненті

Қазіргі уақытта экологиялық қауіпсіз және тиімді тыңайтқыштарды алу мәселесі өзекті болып отыр. Бұл тұрғыда табиғи органикалық шикізаттан, соның ішінде төмен сапалы көмірлерден алынатын гумин қышқылы ерекше

назарға ие. Олардың негізгі көздері — шымтезек, қоңыр көмір және тотыққан тас көмір болып табылады [80].

Гумин қышқылы – жоғары молекулалық массалы, биологиялық тұрғыдан ыдырамайтын, құрылымы күрделі және табиғи жолмен түзілетін органикалық қосылыстар. Олар өсімдік пен жануар қалдықтарының микроорганизмдер мен абиотикалық факторлар арқылы ыдырауы нәтижесінде түзіледі [81].

Гумин қышқылының шығу тегі әртүрлі, көпфункционалды органикалық қышқылдар класына жатады. Оларды сілтілердің әсерінен тұрақты қоңыр түсті ерітінділер түзу қабілеті біріктіреді. Гумин қышқылының макромолекулалары ядродан (каркас) және перифериялық молекулалардан тұрады. Ядро жоғары дәрежеде алмастырылған, төртке дейін конденсацияланған ароматты сақиналардан құралған құрылымдық фрагменттерден тұрады. Бұл сақиналар метилен, гидроксиметилен, эфирлік және басқа да көпірлер арқылы байланысқан (сурет 2).



Сурет 2 – Гумин қышқылының моделі [82]

Гумин қышқылы — құрамында ароматты сақиналар, алифатты тізбектер және түрлі функционалдық топтар (карбоксил, фенол, метоксил, карбонил) бар күрделі органикалық қосылыстар. Бұл құрылым оларға жоғары сорбциялық, ион алмасу, кешен түзу және биологиялық белсенділік қасиеттерін береді [83].

Гумин қышқылының әмбебаптығы оларды әртүрлі салаларда пайдалануға мүмкіндік береді. Мысалы, бұрғылау ерітінділерінде, аккумулятор өндірісінде, темір рудасын агломерациялауда, құрылыс материалдарын өндіруде және экологиялық ластанған аймақтарды тазартуда қолданылады [84]. Ауыл шаруашылығында олар өсімдіктердің өсуін ынталандыратын және топырақ құрылымын жақсартатын биологиялық белсенді тыңайтқыш ретінде танымал [85, 86].

Гумин қышқылын көмірден өндіру процесі бірнеше техникалық қиындықтарға тап болады. Негізгі шектеу — органикалық заттардың толық

конверсиясына қол жеткізетін қалдықсыз технологиялардың дамымауы. Зерттеулер көрсеткендей, күл мөлшері 10%-дан төмен және гумин қышқылының шығымы 85%-дан жоғары көмір түрлері ең тиімді шикізат болып саналады [87].

Гумин қышқылының шығымын арттырудың тиімді тәсілдерінің бірі — көмірді тотығу арқылы өңдеу. Бұл процесс кезінде карбоксильді және фенолдық топтардың мөлшері артып, гумин қышқылының сілтілі ортада жақсы еруіне ықпал етеді [88].

Сонымен қатар, көмірді механикалық ұнтақтау арқылы оның бөлшектерінің беткі ауданын ұлғайтуға болады, бұл реакциялық белсенділікті арттырып, гумин қышқылын экстракциялауды жеңілдетеді [89, 90]. Диспергирлеудің тиімділігі бөлшектердің бірнеше микрометрге дейін ұсақталуымен тікелей байланысты. Мұндай ұсақтау экстрагирленетін заттардың мөлшерін және сапасын жақсартады. Сондай-ақ термиялық және суперкритикалық жағдайда көмірдің органикалық фракциясының конверсиясы жоғарылайды [91, 92].

ЭПР-спектроскопиялық әдістер көмірді механикалық өңдеу кезінде парамагниттік орталардың — еркін радикалдардың — пайда болатынын анықтады. Бұл олардың құрылымының бұзылуымен және өңдеу жағдайларымен (уақыт, температура, орта) байланысты [93, 94].

Дисперсияланған көмірдің реакциялық белсенділігі механикалық деградацияға ұшырап, оттекпен әрекеттесуге бейімделеді. Бұл гумин қышқылының шығымын арттырады [95]. Умаров және әріптестері [96] көмір мен сілтілі суспензияны механикалық өңдеу оттегімен тотығу үдерісін жеделдететінін көрсеткен. Бұл жағдайда тотығу мен механикалық бұзылу өзара толықтырылып, гумин қышқылының мөлшері артады.

Полубенцев және басқалар [97] механохимиялық өңдеудің көмірдің тотығуға реакциялық қабілетін арттыратынын дәлелдеген. Бұл көмірдің беттік ауданының кеңеюі және оның ішкі құрылымының механикалық деградациясы нәтижесінде іске асады. Қатты тотыққан көмірлер механикалық өңдеуге оңай беріледі, сондықтан бұл үдерістер біртұтас — механикалық тотығу деградациясы ретінде қарастырылады [98].

Гумин қышқылының биологиялық белсенділігін арттыру үшін оларды мақсатты түрде химиялық модификациялау әдістері де кеңінен қолданылады. Мысалы, гидробромирлеу, хлорланған қалаймен немесе натрий тетрагидроборатымен қалпына келтіру, карбоксилдеу және сульфонирлеу сияқты реакциялар гумин қышқылының функционалдық топтарын арттырады, оларды суда еритін кешендерге айналдырып, өсімдіктерге әсерін күшейтеді [99].

Қышқылдық гидролиз көмегімен олардың құрамындағы ароматты құрылымдардың үлесі артып, полиароматты қосылыстармен әрекеттесу мүмкіндігі күшейеді [100].

Жалпы алғанда, механикалық белсендірілген көмірден алынған гумин қышқылы жоғары физиологиялық белсенділікке ие екені дәлелденген. Бұл, ең

алдымен, оттекқұрамды топтардың концентрациясының жоғары болуына байланысты [101]. Дегенмен, олардың молекулалық құрылымы мен физиологиялық белсенділігі арасындағы нақты байланыс әлі де толық зерттелмеген. Сондықтан бұл бағытта заманауи спектроскопиялық және аналитикалық әдістерді қолдану арқылы кешенді зерттеулер жүргізу қажет [102].

Осылайша төмен сапалы көмірлерден алынған гумин қышқылы — ауыл шаруашылығы мен өнеркәсіп үшін тиімді табиғи ресурс. Көмірді оттегімен тотығу және механикалық өңдеу арқылы гумин қышқылының шығымын және белсенділігін едәуір арттыруға болады, бұл оларды кеңінен қолдануға жол ашады.

1.4.1. Гумин қышқылының тиімділігіне әсер ететін факторлар

Гумин қышқылының топыраққа және ауыл шаруашылығы дақылдарына әсері гумин қышқылының көздеріне байланысты болады [103]. Қолданылатын гумин қышқылының көзі түрлі факторларға, мысалы, қоректік заттардың құрамы, өндіріс әдісі, функционалдық топтардың құрамы және болжамды мақсатына байланысты. Ауыл шаруашылығы дақылдарының агрономиялық көрсеткіштері үшін олардың тиімділігі бойынша бес түрлі гумин қышқылының көздері келесі ретпен талданды: көң компосты < жасыл қалдықтар компосты < топырақ < қоңыр көмір < шымтезек. Түрлі органикалық материалдардан алынған гумин қышқылының биологиялық белсенділік потенциалы әртүрлі [104]. Коммерциялық жолмен өндірілген гумин қышқылының қалдықтардан алынған гумин қышқылына қарағанда тиімділігі төмен екені анықталған [105]. Джиндо және т.б. (2020) компостталған материалдардан алынған гумин қышқылының өсімдіктердің агрономиялық және физиологиялық белсенділігін арттыруда тиімді екенін анықтады [106]. Алайда, Хан және басқа зерттеушілер (2018) өсімдіктер мен көмірден алынған гумин қышқылының бидай өнімділігіне айтарлықтай айырмашылық тудырмағанын көрсеткен. Түрлі гумин қышқылының көздері топырақта олардың тиімділігіне әсер ететін түрлі қоректік заттар мен химиялық құрылымдарды қамтиды [107]. Гарсия және басқалары (2019) Эллиот топырағынан, шымтезектен, леонардиттен, Су Вани өзенінен және Хилл топырағынан алынған гумин қышқылының функционалдық топтарының түрлі мөлшерін анықтаған [108]. Хамад және Тантави (2018) жүргізген горшок экспериментінде үш түрлі гумин қышқылы көзінен алынған гумин қышқылының (балшықты топырақ, гумус және компост) сорго тамырларының және сабақтарының өсуі олардың құрамындағы ароматтық, алифаттық және карбоксильді функционалдық топтармен корреляцияланғанын анықтады [109]. Сонымен қатар, азоттың сіңірілуі карбоксильді функционалдық топтарының жоғары мөлшерімен оң корреляцияланған. Алайда, бірнеше гумин қышқылының көздері (қоңыр көмір, топырақ, компост, көмір және шымтезек) фунгицидтік қасиеттері бойынша сыналғанда, жоғары ароматикалық функционалдық тобы бар гумин қышқылының көздері

фунгицидтік функциямен теріс байланыста болған [110]. Бұл гумин қышқылының көзін таңдау нақты мақсатқа бағытталуы керек екенін көрсетеді. Ласковский және басқалары (2020) үш түрлі гумин қышқылының көздерін (гумолит және шымтезек, биоугольмен салыстырғанда жоғары бастапқы N және P концентрациясына ие) пайдаланып горшок экспериментін жүргізген, бұл арпа өсімдіктерінің N және P концентрацияларының айтарлықтай жоғарылауына әкелді [111]. Гумин қышқылының көздерінің агрономиялық көрсеткіштерге әсерін зерттейтін және салыстыратын зерттеулер шектеулі болғандықтан, бұл бағытта қосымша зерттеулер қажет.

Гумин қышқылдарын топыраққа енгізу мөлшері мен жиілігі

Гумин қышқылын қолдану нормалары қатты стресс жағдайында ең тиімді деп ұсынылды. Гумин қышқылын енгізу нормасының тиімділігі сонымен қатар гумин қышқылының көзі мен өсірілетін дақыл түріне байланысты болады [112]. Су стресі жағдайында өсімдіктер су тапшылығына жауап ретінде пролиннің өндірісін іске қосады.

Сол сияқты, гумин қышқылын су стрессі жағдайында жүгері көшеттерінде каталаза мен пролин белсенділігін тудырды, бірақ ұлғаю қолданылатын нормаға тәуелсіз болды [113]. Алайда, Лотфидың әріптестерімен (2015) ертеректегі зерттеуінде су стресі жағдайында рапс өсімдігіндегі пролин мен каталаза белсенділігінің дозалық тәуелді түрде артқанын хабарлады [114]. Тұз стресі жағдайында гумин қышқылы өсімдіктердің агрономиялық параметрлерін (мысалы, өсімдік биіктігі, жапырақ алаңы, сабақ диаметрі, хлорофилл мөлшері және өнімділік) арттырып, фасоль өсімдіктерінде пролин мөлшерін жоғарылатты [115]. Сол тұз стресі жағдайында Юсиф және басқалары (2020) жүгерідегі агрономиялық параметрлердің өсуі мен пролин мөлшерінің гумин қышқылын енгізу нормаларының артқанымен корреляцияланғанын анықтады [116].

Мохаммед және басқалары (2019) *Stevia rebaudiana* өсімдігінің өсуі мен агрономиялық параметрлерінің артқанын далалық экспериментте топырақтың су және тұзды (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) жағдайларында анықтады; өсу мен агрономиялық параметрлердің артуы гумин қышқылын енгізу нормаларының көбеюімен корреляцияланды [117]. Биборди және Эбрахимян (2013) гумин қышқылын енгізу нормаларының рапс агрономиялық параметрлерінде айтарлықтай айырмашылықты байқамады. Қоректік заттарға бай гумин қышқылы жағдайында қолданылатын норманың топырақ пен өсімдіктерге әсері болады, себебі ГҚ құрамынан қосымша қоректік заттар топыраққа қосылады [118]. Каракурт және басқалары (2009) орташа деңгейде енгізілген гумин қышқылы бұрыш өнімділігін арттырғанын анықтағанымен, бақылаусыз және жоғары нормалармен енгізілген гумин қышқылы арасында ұқсас өнімділік байқалды [119].

Сонымен, гумин қышқылы енгізу нормалары қоршаған орта мен топырақ жағдайларына, көздеріне, құрамына және дақыл түріне байланысты болады, бұл оның әртүрлі дақылдарға әсерін болжауды қиындатады.

Топырақтың түрі

Топырақ түрі гумин қышқылы адсорбциясы мен ыдырау үрдісінде маңызды рөл атқарады. Гумин қышқылы тиімділігін арттыру үшін олар топыраққа енгізілгеннен кейін шайылмай, ұзақ уақыт сақталуы қажет. Құмды топырақтар ірі түйіршікті және құрылымы нашар болғандықтан, қоректік заттар мен басқа да қосындыларды ұзақ уақыт ұстап тұра алмайды[120].

Топырақтағы гумин қышқылын ұстап тұру қабілеті топырақ түріне байланысты. Әртүрлі сазды минералдардың гумин қышқылын байланыстыру қабілетіндегі айырмашылықтар олардың топырақ бетінде адсорбциялану жылдамдығына әсер етеді. Мысалы, каолинит (1:1 қатынастағы сазды минерал) гумин қышқылымен тиімді әрекеттесіп, оларды өз бетінде ұстайды. Чен және басқалары (2017) каолиниттің бетінде гумин қышқылының адсорбциясының монтмориллонитке қарағанда жоғары екенін анықтады [121]. Сонымен қатар, каолиниттің физикалық және химиялық қасиеттерінің монтмориллониттен айтарлықтай айырмашылығы оның гумин қышқылын көбірек адсорбциялауына ықпал етеді. Жанг және басқалары (2019) жүргізген зерттеуінде үш сазды минералға (каолинит, монтмориллонит және иллит) гумин қышқылының әсерін бағалап, монтмориллониттің арнайы бетінің ауданы азайып, басқа сазды минералдарға қарағанда катион алмасу сыйымдылығының (CEC) төмендегенін анықтады [122].

Гумин қышқылының тиімділігі олардың сазды беттерде қалай адсорбцияланатынына байланысты болады; сондықтан әртүрлі жерлердегі саз фракцияларындағы айырмашылықтар гумин қышқылының функциясына және кейінгі топырақ қасиеттері мен ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігіне әсер етеді. Мысалы, Тахир және басқалары (2011) гумин қышқылын енгізу арқылы әксіз топырақта бидайдың агрономиялық параметрлерінің артқанын әк қосылған топырақпен салыстырғанда анықтады [123]. Хан және басқалары (2018) сазды қара топырақта бидай масақтарының салмағы мен дән өнімділігінің орташа құмды топыраққа қарағанда жоғары болғанын анықтаған [107].

Гумин қышқылының еру қабілеті

Гумин қышқылының ерігіштігі орта pH-на байланысты болады. Гумин қышқылы су мен сілтілі ортада ішінара ерігіш, бірақ өте төмен pH кезінде тұнбаға түседі. Зерттеушілер гумин қышқылын сілтімен экстракциялау олардың құрылымын өзгертіп, сілтілі ерітінділерді зерттеуге жарамсыз ете алатынын айтады. Гумин қышқылы топырақтың катионды қоректік заттарымен кешендер түзеді, ал осы кешендердің ерігіштігі бұл қоректік заттардың ауыл шаруашылығы дақылдарына босауына әсер етуі мүмкін [124]. Сондықтан, қышқылда, сілтіде және суда ерігіш гумин қышқылы үлесі ауыл шаруашылығы дақылдарының өсуіне әсер етеді. Басқа ғалымдар су ерітіндісіндегі гумин қышқылы нитраттың сіңірілуін арттыратынын анықтаған, бұл H^+АТФ-аза ферментінің белсенділігін көтеру арқылы болады. Жүгері түбірлерін нитратпен және су ерітіндісіндегі гумин қышқылымен

өңдеу нитраттың сіңірілуін арттырып, нитрат ассимиляциясы ферменттерінің реттелуін жоғарылатуға әкелді [125]. Сави және басқалары (2017) су ерітіндісіндегі гумин қышқылы, гиганттық қамыстан алынған, фенолдық фрагменттердің болуына байланысты кресс-салат өсімдіктерінің (*Lepidium sativum* L.) гиббереллин белсенділігін арттырғанын анықтады [126]. Су ерітіндісіндегі гумин қышқылын қолдану арабидопсис түбірлерінің беткі аймағын, түбір шаштарын, кортикалық жасушаларды және энтодерма жасушаларының тангенциалды қабырғаларын көбейтіп, өсімдіктердің тамыр аймағын арттырды [127].

Сонымен қатар, қышқылмен экстракцияланған гумин қышқылы фракциясы топырақтағы катиондармен тұрақты кешендер түзеді, бұл топырақтағы қоректік заттардың қолжетімділігін арттырып, топырақтың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсартады.

Зертханалық эксперименттерде қалпына келтірілген гумин қышқылының фракцияларының әсері туралы шектеулі зерттеулер бар және сілтілік және су шығаратын гумин қышқылы фракциясының егістіктегі дақылдардың өсуі мен агрономиялық көрсеткіштеріне әсері туралы кең зерттеулер жоқ.

Гумин қышқылының молекулалық механизмдері

Гумин қышқылы соңғы онжылдықта өсімдік өсуіне, агрономиялық параметрлерге, стресс төзімділігіне және топырақ денсаулығына қосқан үлкен үлесімен белгілі болды. Өсімдіктердің гумин қышқылына әсерін молекулалық деңгейде қалай жауап беретіні туралы молекулалық механизмдер жақында ғана зерттелді. Шах және басқалары (2018) өздерінің шолуларында гумин қышқылының өсімдіктердің өсу және стресс жағдайларына жауаптарын молекулалық деңгейде қалай әсер ететінін егжей-тегжейлі сипаттаған [128]. Ча және басқалары (2020) гумин қышқылы қолданылған *Arabidopsis* өсімдігі термостабильділік генін және жылу шокқа қарсы ақуыздарды (HSP) белсендіретінін көрсетті; HSP гені жойылғанда, *Arabidopsis* жылу стрессіне төтеп бере алмады [129]. Зандонади және басқалар (2019) [130] өсімдіктердің өсуін ынталандыратын гормонды анықтады, алкамидтер гумин қышқылы жасушалардың бөлінуін және жүгеріде цитокинин өндірісін тудыратын ақуыз гендерінің шамадан тыс экспрессиясына жауап береді. Гумин қышқылын қолдану бидайдағы құрғақшылыққа сезімтал GRF генінің экспрессиясының төмендеуіне әкелді, бұл гумин қышқылының құрғақшылық жағдайында бидай өсімдігінің өсуіне себеп болуы мүмкін екенін көрсетеді [131]. Жүгері түбірлерін гумин қышқылымен өңдеу VHS/GAT гендері мен 2-cys пероксиредоксин BAS1 гендерінің экспрессиясын арттырды, олар сәйкесінше антиоксиданттық функциялар мен азот ассимиляциясы жолдарына қатысады [132]. Бұл молекулалық жауаптарды анықтау және түсіну, селекционерлерге осы гендерге мақсатты түрде әсер ете отырып, гумин қышқылымен қатысатын өсімдіктерді сұрыптауда көмек береді.

Топырақтың микробты қауымдастықтары

Микробты қауымдастықтар топырақтағы зат айналымы мен энергия ағынын реттеуде, органикалық заттардың ыдырауы, азот фиксациясы мен минералдануы сияқты биогеохимиялық үдерістерде маңызды рөл атқарады [133, 134]. Олар белсенді қоректік заттардың көзі ретінде топырақ құнарлылығына тікелей ықпал етеді және қоршаған орта өзгерістеріне бейімделгіш келеді [135]. Алайда, бұл қауымдастықтарға әсер ететін факторлар толық зерттелмеген.

Ауыл шаруашылығында өнімділікті арттыру мақсатында химиялық тыңайтқыштар кеңінен қолданылады. 2016 жылы әлемде 197,5 млн тонна тыңайтқыш пайдаланылған, оның ішінде 110 млн тоннасы — азот тыңайтқыштары. Алайда, оларды шамадан тыс қолдану топырақтың қышқылдануы, ауаның және судың ластануы сияқты экологиялық мәселелерге әкеледі. Осыған байланысты органикалық тыңайтқыштарға көшу — қоршаған ортаға түсетін қысымды төмендетудің тиімді жолы. Мал қиы мен ауылшаруашылық қалдықтары сияқты органикалық тыңайтқыштар топырақтағы органикалық көміртек пен азотты, сондай-ақ микробтық биомасса көміртегін арттырып, топырақ микробиотасын жақсартады [136].

Зерттеулер тыңайтқыш түрлерінің микробты әртүрлілікке әсері әртүрлі екенін көрсетеді. Мысалы, кей жағдайда көң бактериялар санын арттырса, химиялық тыңайтқыштар оны төмендеткен. Бидай-соя және күріш-бидай ауыспалы егісінде көң мен химиялық тыңайтқыштар әртүрлілікке әртүрлі әсер еткен: бірінде артса, екіншісінде кеміген [137, 138]. Бұл факторлардың нақты әсерін анықтау үшін әртүрлі экожүйелер мен топырақ типтерінде микробиота мен тыңайтқыш арасындағы өзара байланысты терең зерттеу қажет.

Химиялық тыңайтқыштарды шамадан тыс қолдану топырақтың тұздануы мен қышқылдануына ғана емес, сонымен қатар оның табиғи құрылымының бұзылуы мен тығыздануына әкеледі. Бұл жағдайлар кеуектілікті төмендетіп, аэрация мен су өткізгіштігін нашарлатады, соның салдарынан анаэробты аймақтар қалыптасуы мүмкін [139]. Мұндай өзгерістер өсімдік тамырларының өсуін тежеп, олардың қоректік заттар мен суды сіңіру қабілетін төмендетеді.

Ал микробты тыңайтқыштар топырақтың физикалық қасиеттерін жақсартуда тиімді. Олар микробтық әртүрлілікті арттырып, топырақтың аэрациясын жақсартады, көлемдік тығыздықты азайтады және агрегат түзілуін ынталандырады. Мысалы, құрамында галофильді микроорганизмдер бар биотыңайтқыштар калий иондарын сіңіріп, натрий иондарын ығыстыру арқылы тұздануға қарсы әсер етеді [140].

Топырақ агрегаттары – құрылымдық тұрақтылықтың негізі. Олар микробтар тіршілік ететін негізгі орта болып, көміртек пен азот сияқты қоректік элементтердің айналымына қатысады. Агрегаттардың тұрақтылығы эрозия мен тығыздануды азайтып, топырақтың экологиялық қызметін арттырады [141]. Бұл процесте саңырауқұлақтар, арбускулярлы микоризалық саңырауқұлақтар мен актиномицеттер маңызды рөл атқарады. Олар топырақ

бөлшектерін полисахаридтер арқылы байланыстырып, тұрақты құрылымдар түзуге көмектеседі. Сонымен қатар, органикалық қалдықтардың ыдырауы нәтижесінде түзілетін экстрацеллюлярлық полисахаридтер мен липидтер де агрегаттардың тұрақтылығын жақсартады [142].

Микробты тыңайтқыштар гиф түзуші саңырауқұлақтар санын көбейтіп, топырақтың кеуектілігін, аэрациясын және су өткізгіштігін арттыру арқылы өсімдіктердің тамыр жүйесінің дамуына және қоректік заттарды тиімді игеруіне оң ықпал етеді.

1.4.2 Гумин қышқылының топырақ микроорганизмдеріне әсері

Өсімдіктердің салауатты өсуі үшін топырақтың pH деңгейінің сәйкес болуы маңызды. Алайда химиялық тыңайтқыштарды ұзақ уақыт қолдану топырақтың pH деңгейінің дисбалансына алып келуі мүмкін, бұл өнімділік пен сапаға кері әсер етеді [143]. Топырақтың төмен pH деңгейі өсімдік тамырларының дамуын тікелей тежейді, себебі топырақтағы сутек иондарының жоғары концентрациясы өсімдік жасушаларына енеді, плазмалық мембрананың потенциалын төмендетіп, цитоплазманың қышқылдануына әкеледі және жасушаішілік құрылымдарды зақымдайды. Сонымен бірге сутек иондарының жоғары концентрациясы топырақ микроорганизмдерінің жасушалық мембраналарын зақымдап, ферменттердің түзілуін төмендетеді [144].

Фосфаттарды ерітетін микроорганизмдер, соның ішінде бейорганикалық және органикалық фосфаттарды ерітетіндер, аз молекулалы органикалық қышқылдарды түзіп, топырақтың pH деңгейін төмендетіп, фосфордың қолжетімділігін арттырады. Бұл микроорганизмдер лецитинді ортада фосфорды ерітіп, холин ферменттерін шығару арқылы топырақтың pH деңгейін реттейді. Мысалы, арбускулярлы микоризалы саңырауқұлақтар алма және лимон қышқылдарын секрециялап, хелаттау арқылы топырақтың pH деңгейін жақсартады. Сондай-ақ, бұл саңырауқұлақтар валериан қышқылын бөліп, сілтілі топырақтарда полициклді ароматикалық көмірсутектердің ыдырауын жылдамдата отырып, pH деңгейін төмендетеді [145].

Топырақтың органикалық заттары (ТОЗ) - бұл топырақтағы органикалық көміртегінің (ТОК) маңызды бөлігі, ол топырақтың құнарлылығы мен экожүйелік айналымында шешуші рөл атқарады, өсімдіктерді қоректік заттармен қамтамасыз етеді және олардың өсуін жақсартады [146]. Ұзақ уақыт бойы егіншілік жүргізілгендіктен, өңделген топырақтағы органикалық заттардың мөлшері салыстырмалы түрде төмен. Али және т.б. (2020) жүргізген зерттеулерде *Bacillus cereus* қосылғаннан кейін топырақтағы органикалық заттардың мөлшері өңделмеген топыраққа қарағанда 10%-ға артқаны анықталды [147].

ТОК жеткілікті мөлшерде болуы өсімдіктердің қалыпты өсуі мен жоғары өнімділігі үшін маңызды. ТОК деңгейіне микроорганизмдер, өсімдіктер, климат және адамның әрекеті сияқты биотикалық және абиотикалық факторлар әсер етеді. Өсімдік қалдықтарының құрамы мен оларды ыдыратын микрофлораның белсенділігі көміртек айналымына

ықпал етеді. Микробты тыңайтқыштарды қолдану топырақтағы микробтық әртүрлілікті арттырып, органикалық көміртегінің мөлшерін көбейтеді. Микроорганизмдер бөлетін метаболиттер мен органикалық қышқылдар pH деңгейін реттеп, сілтілі және тұзды топырақтардың зиянды әсерін азайтады. Сонымен қатар, ризосферада микробтық белсенділік артып, өсімдіктер үшін сіңімді көміртек көзі қалыптасады [148].

Микробиомдардың өсімдіктермен және қоршаған ортамен өзара байланысы ауыл шаруашылығында өнімділікті басқаруда маңызды рөл атқарады [149].

Гумин қышқылының қолданылуы өсімдіктердің өсуін едәуір жақсартады. Зерттеулер бойынша гумин қышқылы брокколи мен майлы дақылдардың өнімділігі мен сапасын арттырып, төмен дозаларда да тиімді нәтиже көрсеткен [150, 151]. Селим және Моса зерттеулері гумин қышқылын 75% NPK тыңайтқышпен біріктіріп қолданғанда, 100% NPK-дан жоғары өнім алынғанын көрсетті [152].

Фертигация барысында гумин қышқылы өсімдіктердің басты диаметрін, ақуыз және С дәрумені деңгейін арттыратыны анықталған. Мысалы, NPK 100% мөлшерімен бірге гумин қышқылын қолдану NPK 50%-ға қарағанда анағұрлым жоғары нәтижелер көрсеткен. Бұл гумин қышқылының өсімдік тамырларының морфологиясын жақсартып, сіңіру бетінің артуына байланысты болуы мүмкін [152].

Топырақтағы pH деңгейі өсімдіктің сапалы өсуі үшін маңызды. Алайда ұзақ мерзімді химиялық тыңайтқыштар топырақтың қышқылдануына себеп болып, өнімділікке теріс әсер етеді. Гумин қышқылының қолданылуы топырақ ферменттерінің белсенділігін арттырып, ризосферада микроорганизмдердің көбеюін ынталандырады [153]. Гумин қышқылы мен биотыңайтқыштардың (мысалы, Бактриан) бірлескен қолданылуы өсімдіктердің вегетативтік дамуына оң ықпал етіп, тамырлардың өсуін, суды және қоректік заттарды сіңіруді, фотосинтездің қарқындылығын арттырған. Бұл өз кезегінде жапырақ бетінің ұлғаюына, хлорофилл құрамының көбеюіне және өсімдіктің құрғақ массасының артуына әкелген [154,155].

Гумин қышқылын *Azotobacter* бактериясымен бірге қолдану қияр өсімдіктерінің өсуін, өнімділігін және қоректік жағдайын жақсартып, азот тыңайтқышының тек 3/4 дозасын пайдаланғанның өзінде жемістердегі нитрат мөлшерін азайтты [155]. Бұл әдіс тыңайтқышты үнемдеумен қатар, өнімнің сапасын арттыруға мүмкіндік береді.

Гумин қышқылының әсерінен топырақтағы жалпы N, P, K және органикалық заттардың деңгейі артты. Бұл әсіресе арахис егілетін топырақта анық байқалып, олардың құнарлылығын жыл сайын арттырып отырған [156]. Зерттеулер органикалық заттардың артуы топырақтың ауа өткізгіштігі мен құрылымдық агрегатталуын жақсартатынын және бұл да өсімдіктердің өсуіне оң әсер ететінін көрсеткен [157]. Темекі өсірілетін алқаптарда гумин қышқылын енгізу топырақтың ластануын азайтып, экологиялық жағдайды жақсартуға ықпал етті [158].

Сондай-ақ, гумин қышқылының топырақ ферменттерінің — уреаза, сахараза және сілтілі фосфатаза — белсенділігін арттыратыны анықталды. Бұл әсер арахис өсірудің барлық кезеңдерінде сақталып, уақыт өте келе күшейген [159]. Ферменттер өсімдік қалдықтарының ыдырауы, тамыр бөліністері және микробтық метаболизм нәтижесінде пайда болып, топырақтағы қоректік заттардың айналымына тікелей қатысады. Осы арқылы олар өсімдіктердің өсуін қолдайтын биохимиялық процестердің негізгі көрсеткіші болып табылады [160].

Ризосферадағы микроорганизмдер органикалық заттардың ыдырауы, азот фиксациясы және қоректік элементтердің трансформациясы сияқты үдерістерге қатысып, өсімдіктердің өсуін қамтамасыз етеді. Алайда, олар қоршаған орта өзгерістеріне өте сезімтал [161]. Тыңайтқыштарды ұзақ және теңдестірілген қолдану микробтық биомасса мен топырақтағы көміртек пен азот мөлшерін арттырып, микробтық белсенділікті жақсартады [162–164].

Зерттеулер гумин қышқылының әсерінен арахис өсірілетін топырақта бактериялар мен саңырауқұлақтар популяциясының өзгеріске ұшырағанын көрсетті. Бактериялар азайып, ал өсімдікке пайдалы *Basidiomycota* және *Mortierellomycota* саңырауқұлақтары көбейген. Патогенді болып саналатын *Ascomycota* саны, керісінше, азайған. Бұл гумин қышқылының топырақ микробиотасының сапалық құрамына оң әсерін көрсетеді [165,166].

Сонымен қатар, гумин қышқылы топырақтың pH деңгейін төмендетіп, микробтық құрамның оңтайлануына ықпал етті. Мұндай әсер өсімдіктердің өнімділігін арттырып, біртекті дақыл өсіру кезіндегі қиындықтарды жеңілдетуге мүмкіндік берді [167].

Леонардит негізіндегі гумин қышқылын картоп өсіруде қолдану өнімділікті 66,4%-ға арттырғаны анықталған. Сонымен қатар, гумин қышқылы мен компосттың бірлескен қолданылуы топырақтың микробтық көміртегі мен азот биомассасын 50%-дан астамға көбейткен [168,169].

Гумин қышқылы *Bacillus spp.* және *Pseudomonas* бактерияларымен синергетикалық әрекеттесе отырып, өсімдіктің өсуі, хлорофилл деңгейі және қоректік заттардың (әсіресе фосфордың) сіңірілуін жақсартатыны дәлелденген. Бұл гумин қышқылының топырақтағы фосформен кешен түзу қасиетіне байланысты [169].

Сондай-ақ, гумин қышқылы өсімдік тамырынан бөлінетін индол-3-сірке қышқылы (ИСҚ) прекурсорларының секрециясын арттырып, L-триптофан негізінде фосфаттың босап шығуына жағдай жасайды. Бұл өсімдіктің қоректік заттарды тиімді игеруіне ықпал етеді.

Жалпы алғанда, гумин қышқылы мен органикалық тыңайтқыштардың үйлесімі топырақ құнарлылығын арттырып, оның құрылымын тұрақтандыру арқылы ауыл шаруашылығындағы өзекті экологиялық және өнімділік мәселелерін шешудің маңызды құралы болып табылады.

1.5 Қоңыр көмірді қолдану және оның ауыл шаруашылығында қайта өңделуі

Ауыл шаруашылығының қарқынды дамуы мен синергетикалық тыңайтқыштардың көптеп қолданылуы топырақтағы органикалық заттар мен гумустың жедел минерализациясын тудырып, топырақ деградациясына әкеледі. Бұл құбылыс әсіресе төмен өнімді, тозған топырақтарда жиі байқалады. Мұндай топырақтардың сапасын қалпына келтіру үшін тұрақты органикалық көміртек көздерін пайдалану қажет.

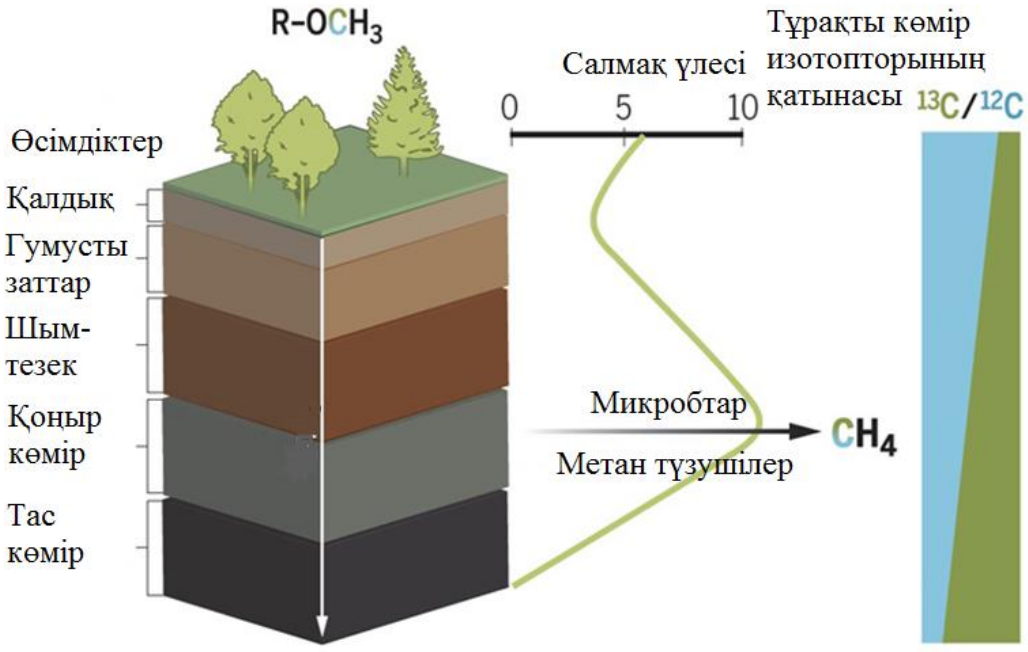
Осы тұрғыдан алғанда, қуаттылығы төмен қоңыр көмір қалдықтары (ҚКҚ) – ауыл шаруашылығы топырақтарын жақсарту үшін қолайлы әрі экологиялық балама. ҚКҚ – органикалық шығу текті, көмірлену процесінен өткен каустобиолит, яғни карбонизацияланған шөгінді тау жынысы. Олар көмір өндіретін елдерде энергетикалық мақсатта қолданылғаннан кейін қалдық түрінде жиналып, пайдаланылмай қалады.

ҚКҚ құрамында тұрақты органикалық қосылыстар мен гуминді заттар мол, сондықтан оларды тыңайтқыш ретінде қолдану тозған топырақтарды қалпына келтіруге мүмкіндік береді. Қоңыр көмірдің түзілу кезеңдері шымтезектен антрацитке дейінгі сатыларды қамтиды: өсімдік → шымтезек → қоңыр көмір → битуминозды көмір → антрацит [170].

Еуропада қоңыр көмірлер олардың көміртек мөлшеріне және жану жылуына қарай келесі топтарға бөлінеді [171]:

1. Жұмсақ қоңыр көмір – C: 58 ÷ 71%, Qc: 14,6 ÷ 19,3 МДж/кг$^{-1}$
2. Күңгірт қатты – C: 71 ÷ 73%, Qc: 19,3 ÷ 24,4 МДж/кг$^{-1}$
3. Жарқыраған қатты – C: 73 ÷ 76%, Qc: 24,4 ÷ 26,7 МДж/кг$^{-1}$

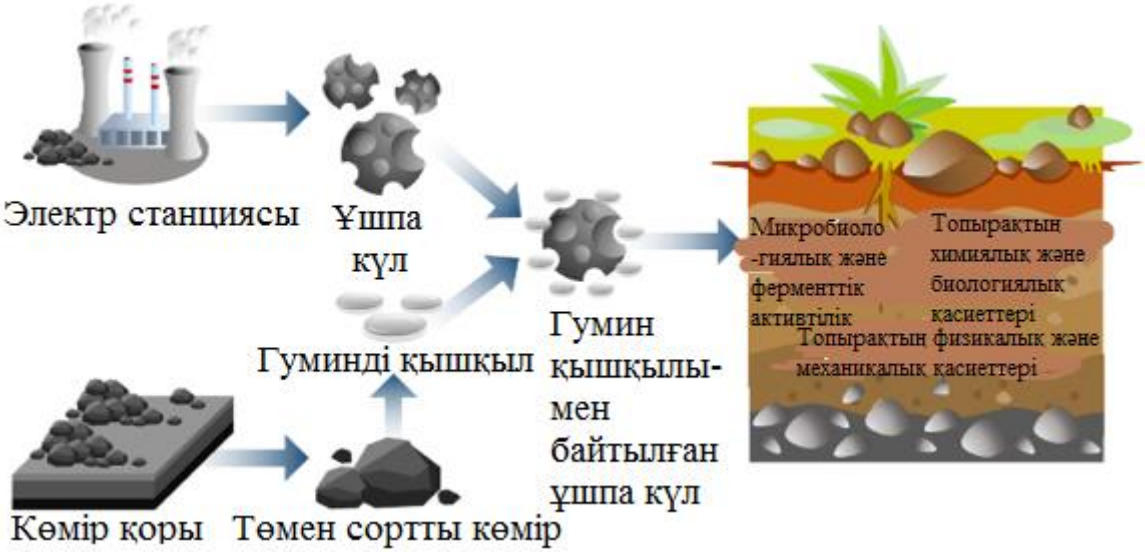
Қоңыр көмір шөгінділері пластикалық, тектоникалық және гляциотектоникалық бұзылған, сондай-ақ сирек кездесетін карсттық, реликтік шөгінділер мен қоңыр көмірдің ағыстары болып табылады (сурет 3).



Сурет 3 – Топырақтағы көмір қабаттарының таралуы [171]

Қоңыр көмір ағаш құрылымын жақсы сақтаған, негізінен целлюлоза мен лигниннен тұрады. Жұмсақ жерлі көмірлердің негізгі компоненті – полимолекулярлы аморфты гумин қышқылы [172, 173].

Қоршаған ортаны қорғаудың маңызды мәселесі-жер сорттарының қоңыр көмір аршылған жыныстарының үлкен көлемін және энергетикалық құндылығы төмен басқару [174]. Олар көбінесе ашық шахталарды қалпына келтіру үшін пайдаланылады. Оның топыраққа тікелей әсері өсімдіктердің өсуіне қажетті химиялық элементтер мен қосылыстардың құрамына байланысты (4-сурет). Ал жанама әсері оның физикалық қасиеттерімен анықталады. ҚКҚ тыңайтқыш компоненттерінің топырақтың терең қабаттарына шайылып кетуін азайтуы мүмкін. ҚКҚ сыртқы және ішкі беттерінің жақсы дамығандығына байланысты табиғи сорбент ретінде жоғары сорбциялық қасиеттерге ие [175].



Сурет 4 – ҚКК қолдану схемасы және топыраққа әсері [176]

Әдебиет мәліметтері бойынша, поляк қоңыр көмірі 55–76% гумин қышқылынан, ал украин қоңыр көмірі шамамен 80% гумин қышқылынан тұрады. Украин қоңыр көмірінен алынған гумин заттары ауыр металл иондарының 99%-ға дейін кешен түзіп, оларды байланыстыра алатыны дәлелденген [177].

Қоңыр көмір ұнтағы макро- және микроэлементтерге бай. Оның құрамында көміртегі (С – 351 г/кг), кальций, күкірт, азот, магний, калий мен фосфор бар. Микроэлементтер ішінде темір (Fe – 3039 мг/кг), титан, марганец, бор, мырыш және мыс ерекше рөл атқарады.

Коммерциялық нарықта ұсынылған қоңыр көмір негізіндегі «Наногумус» препараты ауыл шаруашылығында жоғары тиімділік көрсетті. Зерттеулер бойынша бұл препарат топырақтағы қолжетімді фосфорды 63%-ға, ал калийді 96%-ға арттырған. Сонымен қатар, ол жоңышқаның жалпы биомассасын 749%-ға, арпаның — 250%-ға, ал теңбіл жидектің — 147%-ға

ұлғайтуға сеп болған. Препараттың оң әсері қолданғаннан кейін екі жылдан соң да байқалған [178].

Қоңыр көмірден алынған гумин және фульво қышқылының химиялық құрамында айырмашылық бар. Фульвоқышқылдар алифатты топтардың, карбон қышқылдары мен күрделі эфирлердің жоғары концентрациясымен ерекшеленеді. Олар хош иісті (ароматты) фрагменттердің төмен болуымен сипатталады және ароматтылық пен алифаттылық қатынасы да төмен болады [179].

Фито биологиялық тесттер фульвоқышқылдарының бидай тұқымына оң әсер ететінін, әсіресе тамыр ұзындығы мен өскін биіктігін арттыратынын көрсеткен. Венгрияның Вишонта аймағынан алынған қоңыр көмір фракциялары ауыр металдармен (Cr, Pb, Zn) ластанған топырақта олардың тұрақтануын жақсартқаны дәлелденген .

Узингер және т.б. (2014) зерттеуінде қоңыр көмір негізіндегі тыңайтқыштар гумин фракцияларын арттырмағанымен, топырақтың катион алмасу сыйымдылығы, pH, көміртек мөлшері, қоректік заттар мен электрөткізгіштігін жақсартқаны анықталған [180]. Сонымен қатар, гумин қышқылы *Bacillus megaterium* және *Bacillus subtilis* секілді ризобактериялардың белсенділігін арттыру арқылы картоптың өнімі мен сапасын жақсартқаны дәлелденді [181].

Қоңыр көмірге ұқсас органикалық көміртекті материалдардың бірі – биокөмір. Марат (2023) зерттеуінде күріш қауызынан және ағаш биомассасынан алынған биокөмір картоп өсірілген топырақта ылғалдылықты 7–29%-ға арттырғаны анықталған. Сонымен қатар, ол азот пен фосфордың биожетімділігін жоғарылатып, нитраттардың шамадан тыс жиналуын төмендеткен. Мұның нәтижесінде картоп түйнектерінің сапасы жақсарғанымен, өнімділік айтарлықтай өзгермеген. Автор биокөмірді биологиялық мелиорант ретінде қолдану топырақ құнарлылығын ұзақ мерзімге сақтап, ауыл шаруашылығында экологиялық тұрғыдан тиімді шешім екенін атап өтеді [182].

Қазақстанда «Казуглегумус» гуминді препараты жүгері өнімділігін 300 ц/га дейін арттырған. MV270 және MV170 гибридтерінде 3 мл/кг гумат қолдану құрғақ заттардың артуына оң әсер еткен [183]. Конысбаева және т.б. (2023) 1% гумин ерітіндісі құрма пальмасының бойын 41,5%-ға, жапырақ ені мен ұзындығын тиісінше 80 см және 15%-ға арттырғанын көрсеткен [184].

Қоңыр көмір қалдықтарынан жасалған органоминералды тыңайтқыш жүгеріде 1–5 мг/га дозаларында қолданылып, агрономиялық және физиологиялық көрсеткіштерді жақсартты [185]. Сондай-ақ, қоңыр көмірге мочевина қосу азоттың тиімділігін арттырып, дақылдардың өнімін көбейткені белгілі [186].

Топырақ ферменттерінің белсенділігі pH, температура, органикалық заттар мен қоректік элементтерге тікелей тәуелді. Тыңайтқыштар құрамындағы микроэлементтер мен ауыр металдар да топырақтағы ферменттік және биохимиялық белсенділікке әсер етеді [187].

1.5.1 Топырақ жағдайын жақсартуда қоңыр көмірді пайдалану

Қоңыр көмір қалдықтары (ҚКҚ) тыңайтқыштарға толтырғыш ретінде енгізіледі, олар әдетте 1–8 мм аралығындағы ұсақ бөлшектер түрінде қолданылады. Қоңыр көмір қалдықтары құрамындағы макро- және микроэлементтер (Fe, Mn, B және т.б.) өсімдіктер биомассасындағы қоректік заттардың мөлшерін арттырады. Қоңыр көмір қалдықтарының химиялық құрамы көмір кенінің шығу тегі мен қабаттарының геологиялық сипаттамасына тәуелді [188, 189].

ҚКҚ арқылы топыраққа енгізілген темір, молибден және кобальт секілді микроэлементтер топырақ бактерияларының азотты (N_2) биологиялық фиксациялау белсенділігін арттыра алады [190]. Сонымен қатар, бұл қалдықтар құмды топырақтардың физикалық және су ұстау қасиеттерін жақсартатын агромелиорант ретінде қолданылады. Мұндай тыңайтқыштардың біріне Rekulter жатады, ол тозған, қышқылданған және шөлейт жерлерді қалпына келтіру үшін тиімді [191].

Жүгері, картоп және арпаға жүргізілген үш жылдық зерттеулерде Rekulter мен биокөмірді енгізу (сәйкесінше 24,2 т/га және 12,8 т/га) өсімдіктер өнімділігін 20%-дан астам арттырған. Бұл әсер NPK тыңайтқыштары (90-26-91 кг/га) қолданылған немесе қолданылмаған жағдайларда да байқалды [192].

Деградацияланған топырақтарды қалпына келтіру үшін органикалық қалдықтар (компост, көң, өсімдік қалдықтары, сабан) кеңінен қолданылады. Бұл тәсіл топырақтың органикалық заттар құрамын (ТОЗ) арттырып, оның физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттерін жақсартуға бағытталған. ТОЗ-дың көбеюі топырақ микроклиматын, микробтық белсенділікті және қоректік элементтердің айналымын жақсартады [193].

Компост пен көң – макроэлементтер көзі ретінде минералды тыңайтқыштардың орнын ішінара алмастыра алады [194]. Сидераттар да тиімді тыңайтқыш ретінде танылады [195]. Ағаш биомассасы, сабан және өсімдік қалдықтары тыңайтқыш ретінде емес, топырақ кондиционері ретінде қолданылады. Олар топырақ құрылымын, су ұстау қабілетін, катион алмасу сыйымдылығын және микробтық әртүрлілікті арттырады [196].

Ауыл шаруашылығының қарқындылығы нәтижесінде топырақтағы органикалық көміртек деңгейінің төмендегені байқалып отыр [197,198]. Органикалық көміртек – топырақ агрегаттарының тұрақтылығын қамтамасыз етіп, қоректік заттардың көзі әрі топырақ микроорганизмдері үшін энергия қоры ретінде маңызды рөл атқарады [199].

Қоңыр көмір – жылу беру қабілеті төмен, бірақ гумин қышқылының бай көзі. Оның құрамында функционалдық топтарға бай органикалық қосылыстар кездеседі. Бұл гумин қышқылы топырақтың химиялық қасиеттерін жақсартып, өсімдіктердің өсуін ынталандырады. Сондықтан қоңыр көмір бүкіл әлемде тыңайтқыш құрамдас бөлігі ретінде қолданылады.

Сондай-ақ қоңыр көмір азот тасымалдаушы ретінде тиімді. Қоңыр көмір-мочевина қоспалары топырақта азотты ұстауға көмектесіп, оның

шығынын азайтады және экологиялық тұрғыдан тиімді балама болып табылады [26].

1.5.2 Қоңыр көмір негізіндегі өнімдердің ауыл шарушылығындағы рөлі

Гумин заттары табиғи және тиімді өсу стимуляторлары ретінде танымал. Олар өсімдіктерде гормонға ұқсас сигнал жолдарын іске қосып, физиологиялық реакцияларды белсендіреді. Гумин қышқылының әсері олардың шығу тегі, дозасы, молекулалық салмағы, ароматтылығы мен гидрофильді-гидрофобты домендердің таралуына байланысты болады [200].

Төмен молекулалық гумин заттары жасуша ішіне еніп тікелей сигналдар тудырса, жоғары молекулалық гумин қышқылы жасуша бетінің рецепторларымен әрекеттесіп, молекулалық реакцияларды белсендіреді. Олар қоректік заттарды тасымалдаушыларға, H^+-АТФазаларға, гормондармен байланысты жолдарға, азот сіңіруге, жасуша бөлінуіне және даму процестеріне қатысатын гендерге әсер етеді.

Гумин қышқылының топыраққа әсері тыңайтқыштардың тиімділігін арттырып, топырақ құрылымын жақсартумен қатар, өсімдіктің түптенуі мен тамыр жүйесінің дамуын ынталандырады. Бұл макро- және микроэлементтердің жақсы сіңуіне, көміртек пен азот алмасуының артуына, сондай-ақ өнімділіктің жоғарылауына ықпал етеді [201].

Өсімдік тектес және көмір тектес гумин қышқылын пайдалану екі түрлі сілтілі топырақтарда бидай масағының салмағын, тиісінше, 21% және 11%-ға арттырғаны анықталды (Серенелла және т.б., 2016) [202]. Сонымен қатар, жүгері көшеттерінде гумин қышқылы нитрат сіңуіне және нитратқа жауап беретін гендердің экспрессиясына оң әсер еткені байқалды [203].

Гумин қышқылы гүлді және ауыл шаруашылық дақылдарының өсуін, өнімділігі мен сапасын арттыруда тиімді екені дәлелденген. Мысалы, *Gladiolus* тұқымдас гүлдерге гумин қышқылы мен NPK тыңайтқыштарын қолдану ерте және біркелкі өнуге, жапырақ алаңының ұлғаюына, гүл сапасының жақсаруына және түйнектер саны мен салмағының артуына ықпал еткен. Сонымен қатар, гүлдердің өмір сүру ұзақтығы да артқаны байқалған.

Зығыр (*Giza-8* сорты) дақылына жүргізілген зерттеулерде тұздың зиянды әсеріне қарсы гумин қышқылы мен жапыраққа жағылатын қоспалардың тиімділігі анықталған. Бұл өсімдік тұз стресіне төзімділігін көрсеткен [204].

Гумин қышқылы топырақтың сапасын жақсартып, өсімдіктер мен микробтардың өзара әрекеттесуін күшейтеді. Олар өсімдіктердің қоректік заттарды сіңіруін арттырып, ауыл шаруашылық өнімділігін өсіруге мүмкіндік береді. Алайда әртүрлі гумин қышқылының экономикалық тиімділігі мен нақты далалық жағдайларда әсер ету деңгейін анықтау үшін қосымша зерттеулер қажет.

Гуминді заттар ерігіштігіне қарай гумин қышқылы, фульвоқышқыл және гуминдер болып бөлінеді [62]. Гумин және фульвоқышқыл фракциялары

жоғары химиялық белсенділікке ие және топырақта тез әсер ететін қасиеттерімен ерекшеленеді. Олардың амфифильдік құрылымы мен химиялық тұрақтылығы күрделі катиондар түзуді жеңілдетеді. Гумин қышқылы фракциясының құрамында шамамен 60% органикалық көміртек бар және бұл топырақ микрофлорасының дамуы үшін маңызды. Сонымен қатар, гумин қышқылы азот, оттегі, сутегі және күкірт элементтерін қамтиды [205].

Гумин қышқылы ауыл шаруашылығында маңызды агрохимиялық өнім ретінде танылып келеді. Олар топырақ пен өсімдіктерге бірқатар жағымды әсерлер көрсетеді:

- Топырақтың құрылымын, су ұстау қабілетін, текстурасын және микробтық популяциясын жақсартып, оның физикалық және биохимиялық белсенділігін арттырады [202].
- Микроэлементтерді хелаттау және тасымалдау қабілеті арқылы өсімдіктер үшін қоректік заттардың биожетімділігін жоғарылатады, әсіресе темір, мырыш, марганец секілді микроэлементтерге қатысты [206].
- Ауыр металдарды шөгіндіге айналдыру арқылы олардың өсімдіктерге өтуін тежейді, бұл өсімдік тіндерінде токсиндердің жиналу қаупін азайтады.
- Ауксин мен цитокинин сияқты фитогормондардың деңгейін арттырып, өсімдіктердің өсуін, фотосинтез белсенділігін, стресс факторларға төзімділігін және қоректік заттарды метаболизмін жақсартады [207].

Алайда, гумин қышқылының топырақ пен өсімдіктерге әсері әрқашан оң нәтиже бере бермейді. Кейбір зерттеулер жоғары дозадағы гумин қышқылы топырақтың физикалық қасиеттерін жақсартқанымен, химиялық құрамына немесе өнімділікке айтарлықтай әсер етпейтінін көрсеткен [208,209].

Розе және т.б. (2014) жылыжай жағдайында жүргізген зерттеулерінде гумин қышқылының көздері тамыр мен өркеннің өсуін ынталандыратынын, ал мөлшеріне қарай әсері негізінен өркен деңгейінде байқалатынын көрсетті [210].

Гумин қышқылы топырақтың құрылымдық тұрақтылығын арттыруда маңызды рөл атқарады. Ол саз бөлшектеріне адсорбцияланып, катионды металдармен хелат түзіп, саз-гумин кешендерінің көпірі ретінде әрекет етеді. Бұл үдеріс топырақ агрегаттарының түзілуін және тұрақтылығын арттырады.

7 жылдық зерттеу нәтижелері бентонит пен гумин қышқылының үйлесімі құмды топырақтағы макроагрегаттар санын арттырғанын көрсетті [211]. Калий гуматы сазды және натрийлі топырақтарда агрегат тұрақтылығын күшейтсе, көмірден алынған гумин қышқылы әртүрлі топырақ типтерінде 24 сағаттық ылғалдандыру/кептіру тәжірибесінде оң әсер көрсеткен [212].

Алайда кейбір зерттеулер гумин қышқылының тұрақты әсерін анықтай алмады. Мысалы, Альбиак (2001) гумин қышқылын 5 жыл бойы енгізгенде құмды-сазды топырақта агрегаттардың тұрақтылығы айтарлықтай өзгермегенін хабарлады [213]. Сол сияқты, жүгері өсірілген екі циклдан кейін де әсер байқалмаған [214]. Бұл жағдай гумин қышқылы мөлшерінің жеткіліксіздігімен және бейтарап немесе сілтілі топырақтың гумин молекулаларымен әрекеттесуінің әлсіздігімен түсіндіріледі.

Қорытындылай келе, көмірдің гумин қышқылы топырақ құрылымын жақсарту мен өсімдіктердің стресс жағдайына төзімділігін арттыруда тиімді құрал болуы мүмкін. Алайда оның нақты әсері топырақ түріне, pH деңгейіне, енгізу мөлшеріне және гумин қышқылының көзіне байланысты өзгеріп отырады. Сондықтан гумин қышқылының тиімділігін анықтау үшін нақты шарттарға бейімделген қосымша зерттеулер қажет.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ МЕН МАТЕРИАЛДАРЫ

2.1 Зерттеу объектілері

2.1.1 Көмірдің ұшпа күлінің үлгісін жинау және сипаттау

Көмірдің ұшпа күлінің үлгісі Қазақстан Республикасы, Павлодар облысындағы, Ақсу көмір электр станциясынан (52°07'04.9"N 76°52'30.7"E) алынды. Ұшпа күлінің үлгілері морфологиялық және химиялық қасиеттері төменде келтірілген әртүрлі анализаторлар көмегімен анықталды.

Сканерлеуші электронды микроскоп бейнелері үлгілердің микроструктурасын талдау үшін JSM-7800F (JEOL, Жапония) құрылғысымен анықталды. Негізгі параметрлер: үдеткіш кернеуі 20кВ және нүкте өлшемі - 3. Қолданылған үлкейту аралығы 1000 ×-тан 15000 ×-қа дейін болды. Үлгілердің элементтік құрамы *энергия дисперсиялық рентгендік анализатор* модулі бар сканерлеуші электрондық микроскоп (SEM) (JSM-6380LV, JEOL, Жапония) көмегімен анықталды. Талдау алдында торлар екіжақты жабысқақ таспамен металл (Al) түтікке орнатылды.

Ұшпа күлі үлгілерінің химиялық құрамы Axios Max жүйесі (PANalytical, Malvern, Ұлыбритания) көмегімен *рентгендік флуоресценция (XRF)* әдісі арқылы анықталды. Өлшеулер вакуумда, әдетте 40-5- кВ кернеуде, 99,5% бор қосылған үлгілермен жүргізілді. Үлгі/матрица қатынасы 1/3 болды.

Раман спектроскопиясы (NT-MDT, Ресей) қатты дене диодты лазерімен λ=473 нм толқын ұзындығында жасалды.

Ұшпа күлі үлгісінің бөлшектерінің өлшемі MasterSizer 3000 (Malvern, Ұлыбритания) бөлшек өлшем анализаторы көмегімен анықталды. 0,01 мкм-ден 10000 мкм-ге дейінгі бөлшектердің көлемдік үйлестірілуі D10, D50 және D90 ретінде өрнектелді. Дистильденген су дисперсиялық орта ретінде пайдаланылды (Hydro-MV режимі) [215].

2.1.2 Қоңыр көмір үлгілерін жинау және сипаттау әдістері

Гумин қышқылы қоңыр көмір үлгілерінен бөлініп алынды. Қоңыр көмір үлгілері Қазақстан Республикасы, Павлодар облысының, Екібастұз бассейніндегі ашық көмір шахталарынан (51°41'08.0"N 75°27'26.0"E) Дай техникасына сәйкес жиналды [216]. Қоңыр көмірдің ластануы мен тотығуын азайту мақсатында жабық пластик пакеттерде 4 °C температурада сақталды. Үлгілер қолданар алдында ұсақталып, бөлшектердің өлшемі <0,2 мм диапазонға дейін електен өтті.

2.1.3 Гумин қышқылын бөліп алу әдісі

Гумин қышқылын бөліп алу Донг Л. ұсынған модифицирленген әдіс арқылы жүргізілді [217]. Гумин қышқылының жалпы шығымы 19 %-ды құрады. Қоңыр көмір ауа температурасында кептіріліп, 2 мм електен өткізілді. Гумин қышқылының экстракциясы үшін 100 мл өлшегіш колбада, 2 г қоңыр көмірге 0,1 М NaOH ерітіндісі қосылды және 20 ºС температурада 24 сағат бойы шейкерде араластырылды. Содан кейін қоспа 11,200 ×g айналымда 15

мин бойы центрифугаланды және еритін супернатант ерімейтін тұнбадан (гумин) бөлінеді. Супернатант ватман №1 қағазы арқылы сүзіліп алынды. Тұндырылып алынған гумин қышқылына 2,0 М HCl ерітіндісін қосу арқылы pH-ы шамамен 2.0 болды. Коагуляция 12 сағатқа созылды, содан кейін 15 мин бойы 11200 × g центрифугалау арқылы гумин қышқылы еритін көмір үлгісінен бөлініп алынды. Содан кейін экстракцияланған гумин қышқылы дистилденген сумен 3 рет жуылды және 60 ° С температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді.

Формуласы:

$$\varepsilon = \frac{M_{YM}(1-M_{ad})-M_{CY}}{M_{YM}(1-M_{ad})},$$

мұнда, ε – гумин қышқылының шығымы, %, M_{YM} = қоңыр көмірдің массасы, г; M_{CY} = қалдық көмірдің массасы, г; және M_{ad} = шикі көмірдегі су мөлшері, %.

Гумин қышқылының *FT-IR спектрі* Nicolet 6700 FT-IR спектрометрімен (Thermo Scientific, АҚШ) 400–4000 $см^{-1}$ диапазонында тіркелді.

Флуоресценция деректері FP-8500 спектрофлуориметрімен (Jasco Co., Жапония) 20° С температурада алынған. Фосфат буферіндегі гумин қышқылы ерітіндісі 10 мг/л концентрациямен анықталып, 250 нм-ден 600 нм-ге дейін қоздыру толқын ұзындығында және 260 нм -ден 650 нм-ге дейін эмиссияда 5 нм қадаммен жазылды.

Гумификация индексі (HIX) 300–345 нм және 435–480 нм аралығындағы пиктер ауданының қатынасы ретінде есептелді (255 нм қоздыруда). Флуоресценция индексі (FI) – 470 нм/520 нм толқын ұзындығындағы эмиссия қатынасында есептелді [218].

2.2 Ризобактерияларды бөліп алу және сипаттау

Өсімдік өсуін ынталандырушы ризобактериялар Екібастұз кен орнының көмірмен ластанған аймақтарында өскен өсімдік тамырларынан Теппер әдісі арқылы бөлініп алынды [219]. Стерильді пинцетпен өсімдіктермен қазылған топырақ монолитінен шамамен бірдей диаметрлі 1 г өсімдіктің жас тамырлары топырақ бөлшектерімен таңдалынды. Тамырлар 100 мл стерильді ағын суы бар 1 колбаға салынып, 2 мин. шайқалды, стерильді пинцетпен тамыр алынып, 2-ші, 3-ші және т. б. қатарынан 9 мл стерильді ағын суы бар 6-шы пробиркаға дейін салынды. Әр пробиркада тамырлар 2 мин. жуылды. Әрбір пробиркадан бөлек стерильденген пипеткамен 0,1 мл шайылатын су алынды, МПА қоректік ортаның бетіне Дригальский шпателі арқылы жағылды. Содан соң Петри табақшасына егілген үлгіні термостатқа 28-30 °С температурада орналастырылды, 3-5 күннен кейін үлгі талданды.

2.2.1 Өсімдік өсуін ынталандырушы ризобактериялардың биохимиялық қасиеттерін зерттеу әдістері

Ризосферадан бактерияларды бөліп алуға қолданылған қоректік орталар мен олардың құрамы:

Ет-пептонды сорпа (ЕПС) қоректік ортасы. Қоректік ортаның құрамына: ет сорпасы – 1,0 г; NaCl – 5,0 г; пептон – 10,0 г; агар – 20,0 г. Залалсыздандыру 1 атм. (121 ºС) – 15 мин.

LB ортасы – бактерия культураларының өсуі үшін бай орта болып табылады. Құрамы: триптон – 10,0 г; NaCl – 10,0 г; ашытқы экстрактісі – 5,0 г.

Синтетикалық Е8 ортасы: – 0,7 г/л; – 1,5 г/л; – 0,8 г/л; NaCl – 0,5 г/л; агар – 20 г/л.

Пиковский агар ортасы. Қоректік орта құрамы: глюкоза 10 г; 5 г; – 0,5 г; NaCl – 0,2 г; · – 0,1 г; KCl – 0,2 г; ашытқы экстрактісі – 0,5 г;

Дженсен агар ортасы. Қоректік орта құрамы: Сахароза 20 г/л; KH_2PO_4 – 1 г/л ; $MgSO_4$ – 0,5 г/л; NaCl – 0,5 г/л; $FeSO_4$– 0,1 г/л; Na_2MoO_4 – 0,005 г/л; $CaCO_3$ – 2,0 г/л; агар – 15 г/л.

Фосфордың еріткіш белсенділігін анықтау үшін дифференциалды-диагностикалық Пиковский агар ортасы пайдаланылды. Ризобактерия штамдары қоректік ортаға өсірілді және термостатта 7 күн бойы 28 °С температурада инкубацияланды. Еріткіш аймақтың өлшемі жалпы диаметрден колония диаметрін шегеру арқылы есептелді [220].

2.2.2 Өсімдік өсуін ынталандырушы ризобактерияларды идентификациялау әдісі

Штамдарды идентификациялау үшін Сенгер бойынша геннің 16S р РНҚ секвенирлеу әдісімен микроорганизмдер штаммдарын молекулярлық генетикалық сәйкестендіру әдісі қолданылды.

Геномдық ДНҚ, өндірушінің хаттамасына (Invitrogen, Карлсбад, АҚШ) сәйкес PureLink Genomic DNA Kit ДНҚ -ны бөліп алуға арналаған жинағы арқылы бактериялардың күнделікті дақылдарынан бөлініп алынды. Қолданылған маркер 16S рРНҚ генінің аймағы болды. 16s РНҚ аймағын күшейту үшін 25 мкл мөлшерінде реакция қоспасы дайындалды: 12,5 мкл Q5® Hot Start HighFidelity 2X Master Mix; әмбебап праймер жұбы: 8F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') және 806R (5'-GGACTACCAGGGTATCTAAT-3'). 10 мкМ концентрацияда 1,2 мкл; ДНҚ үлгісі және 25 мкл дейін су. Қолдану режимі келесі циклдерден тұрды: 95°С - 5 минут, содан кейін: 95°С - 30 секунд, 55°С - 40 секунд, 72°С - 50 секунд - 30 цикл; ұзарту 72°С - 10 минут.

ПТР өнімі CleanSweep™ ПТР тазарту реагентінің көмегімен тазартылды.

Бактериялық 16S рРНҚ генінің фрагменттерін секвенирлеу өндірушінің хаттамасына сәйкес Big Dye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems, АҚШ) арқылы орындалды. 3500 DNA Genetic Analyzer автоматты генетикалық анализаторында фрагменттерді бөлу. Секвенирлеу нәтижелері SeqA бағдарламасы (Қолданбалы биосистема) арқылы өңделді. 16S рРНҚ гендерінің гомологты нуклеотидтер тізбегін іздеу АҚШ Ұлттық биотехнологиялық ақпарат орталығының Gene Bank халықаралық дерекқорында BLAST бағдарламасы (Basic Local Alignment Search Tool) арқылы жүргізілді. Филогенетикалық талдау MEGA10 бағдарламалық

құралының көмегімен жасалды. Нуклеотидтер тізбегін туралау ClustalW алгоритмі арқылы орындалды. Филогенетикалық көршілер BLASTN Neiighbor-Joining (NJ) көмегімен анықталды. Gapped BLAST және PSI-BLAST: ақуыз деректер базасын іздеу бағдарламаларының жаңа буыны.

2.2.3 Өсімдік өсуін ынталандырушы ризобактерияларды дақылдау.

Өсімдіктердің өсуін ынталандыратын изоляттар 15% глицерині бар қоректік ортада - 80 °С температурада сақталды. Кейін олар қоректік агарға себіліп, бір колониядан 500 мл сұйық қоректік ортаға көшірілді де, аэробты жағдайда 28°С температурада 24 сағ. бойы (150 айн/мин жылдамдықпен) инкубацияланды [221,222].

Содан кейін бактериалды суспензия стерильді сумен сұйылтылып, топырақпен 1:50 көлемдік қатынаста (көлем/көлем) және 1×10^8 КТБ/кг топырақ концентрациясында араластырылды. Қоспа топыраққа қолмен бүріккіш арқылы енгізілді.

2.3 Гумин қышқылының көмірдің ұшпа күліне адсорбциясы мен десорбциясы

Гумин қышқылының адсорбциясы Ванг және Жу әдісімен жүргізілді. 100 мл гумин қышқыл ерітіндісі (10–100 ppm) 50 мг ұшпа күл ұнтағымен араластырылып, 30°С температурада 100 айн/мин жылдамдықта 10 сағатқа дейін араластырылды. pH деңгейі 0.1 М HNO_3 және 0.1 М NaOH арқылы реттелді. ГҚ концентрациясы UV V550 спектрофотометрімен (Jasco, Жапония) 258 нм-де анықталды [223].

Көмірдің ұшпа күлінен гумин қышқылының десорбциясы үшін 0.5 г гумин қышқылын - ұшпа күл үлгісі 10 мл дистилденген сумен шайылып, әрқайсысы центрифугаланған (<8) бірнеше шаю циклдары орындалды. Шаю нәтижесінде алынған ерітіндідегі гумин қышқылының концентрациясы спектрофотометриялық әдіспен анықталды. Шаю гумин қышқылы анықталмай қалғанға дейін жалғастырылды [224].

2.4. Жылыжай тәжірибелері

Бұл тәжірибе үшін *Solanum tuberosum L. 'Zhanaysaan'* сорты таңдалды. Алматы облысы, Қарасай ауданы, Қайнар ауылы, 1, орналасқан ҒЗИ «*Қазақ картоп және көкөніс шаруашылығы* ғылыми-зерттеу *институты*нда картоп зарарсыздандырылып, содан кейін егілді. 60 күннен кейін жәшіктерден картоп жиналды. Картоп дақылын өсіретін кезде 10 г шымтезек 1,5 кг топырақпен араластырылды. Жылыжай тәжірибесінде 8 нұсқа қарастырылды: (I) өңдеусіз бақылау, (II) көмірдің ұшпа күлі – К, гумин қышқылы – Г, және ризобактериялармен – Р өңделген топырақ (Г-К-Р - 0,5 г/ 1 кг топыраққа), (III) көмірдің ұшпа күлі және гумин қышқылымен өңделген топырақ (К-Г - 0,5 г/ 1 кг топыраққа, (IV) көмірдің ұшпа күлімен өңделген топырақ (К- 0,5 г/ 1кг топыраққа), (V) гумин қышқылымен өңделген топырақ (Г - 0,5 г/ 1кг топыраққа), (VI) ризобактериялармен өңделген топырақ (Р), (VII) көмірдің

ұшпа күлі мен ризобактериялармен өңделген топырақ (К-Р - 0,5 г/ 1кг топыраққа), (VIII)) гумин қышқылы және ризобактериялармен өңделген топырақ (Г-Р - 0,5 г/ 1кг топыраққа). Әрбір нұсқада үш қайталым болды [225].

Ризобактериялармен өңдеу протоколы:

1. Бактериалды суспензия дайындау

Штамм: *Pseudomonas koreensis, Acromobacter sp.*

Өсіру ортасы: Nutrient broth немесе King's B агар сұйық ортасы.

Инкубация уақыты: 28–30°C температурада 24–48 сағат шайқағыш инкубаторда (150–180 rpm).

Клеткалар концентрациясы: OD600 = 0.8–1.0 (шамамен 10^8 КОЕ/мл)

2. Өсімдік материалын өңдеу

Түйнектерді алдын ала тазалап, қажет болса 70% этанол ерітіндісімен стерильденді. Бактериалды суспензияға 20–30 минутқа малып қою. Өңделген түйнектерді көлеңкеде кептіру (20–30 мин) — қайта суланбауы үшін.Тікелей топыраққа құю: бактериалды суспензияны отырғызу алдында топыраққа енгізу. Бір жәшікке диагональ бойынша екі түйнек отырғызылды және топырақ бетінде пайда болған бірінші өскін негізгі сабақ ретінде қарастырылды. Топырақтың ылғалдылығы шамамен 40% дейін реттелді.

2.4.1. Топырақтың физика-химиялық қасиеттері

Гравиметриялық талдау топырақ суының құрамын және өткізгіштігін анықтау үшін жасалды [226-228]. Топырақтың көлемді тығыздығы және кеуектілігі анықталды. Топырақтың химиялық қасиеттері алмасатын қышқылдықты [229]; нитрат-азот (NO_3) [230], фосфор (P_2O_5 ретінде) [231] және калий (K_2O ретінде) [232] анықталды. Ауыр металдардың және Ca, Mg концентрациясы атомдық адсорбциялық спектрофотометр FAAS көмегімен анықталды (AA-7000F Shimadzu, Жапония).

2.4.2. Топырақтың биохимиялық және функционалдық талдауы

Топырақтың ферменттік активтілігі топырақ сапасының маңызды көрсеткіштері ретінде зерттеледі. Полифенолоксидаза белсенділігі Жан, Ву және басқалар [233] ұсынған колориметриялық әдіспен анықталды. Қысқаша айтқанда, 2 г жаңа топыраққа 4 мл лимон қышқылды фосфатты буфер (pH 4,5) және 10 мл 1% пирогаллол қышқылы қосылып, 30°C температурада 2 сағ. бойы қараңғыда инкубацияланды. Эфирмен экстракцияланған пурпуригаллин 430 нм-де фотометриялық түрде өлшенді. Топырақтың полифенолоксидаза белсенділігі мг пурпуригаллин $(2 \text{ сағ})^{-1}\text{г}^{-1}$ топырақ ретінде өрнектелді.

Дегидрогеназа белсенділігі Филипс және басқалар [234] ұсынған трифенилтетразолий хлориді (ТТХ) әдісімен спектрофотометриялық түрде өлшенді. Ферменттік сынақтардан басқа, Biolog EcoPlate жүйесі (BIOLOG Inc., АҚШ) көмегімен қауымдастық деңгейіндегі физиологиялық профильдер (CLPPs) жасалды. Бұл жүйе әртүрлі көміртек көздерімен (көмірсулар, карбон қышқылдары, полимерлер, амин қышқылдары, аминдер/амидтер және әртүрлі) толтырылған ұяшықтардан тұрады. Өндірушінің нұсқауларына

сәйкес, топырақ экстрактілері әр ұяшыққа (үш дана) жүктеліп, 25°C температурада 9 күн бойы инкубацияланды. Микробтық белсенділік субстраттың орташа түс өзгерісі даму критериі (SAWCD) негізінде бағаланды (Obusan және Siles) [235,236].

2.4.3 Метагеномдық талдау

Микробты ДНҚ топырақ үлгілерінен (HA-FA және бақылау) E.Z.N.A.® топырақ ДНҚ жинағы (Omega Bio-tek, Norcross, АҚШ) арқылы алынды. Соңғы ДНҚ концентрациясы NanoDrop 2000 УФ-спектрофотометр (Thermo Scientific, Wilmington, АҚШ) көмегімен анықталды. Бактериялық 16S рРНҚ генінің V3-V4 гипервариабельді аймағы 338F (5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3') және 806R (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3') праймер жұптары арқылы күшейтілді. ПТР GeneAmp 9700 (ABI, Waltham, АҚШ) термоциклдық жүйесінде жүргізілді [237]. ПТР өнімдері 2% агарозды гельден бөлініп, AxyPrep ДНҚ гель экстракция жинағы (Axygen Biosciences, Union City, АҚШ) арқылы тазартып, QuantiFluor™-ST жүйесімен сандық түрде өлшенді (Promega, Waltham, АҚШ). Тазартылған ампликондар эквимолярлы түрде араластырылып, Illumina MiSeq платформасында (2 × 300, Illumina, San Diego, АҚШ) секвенирленді, Majorbio Bio-Pharm Technology Co. Ltd. (Шанхай, Қытай) хаттамаларына сәйкес. Шикі fastq файлдары Trimmomatic (нұсқа 0.38) арқылы сапалық сүзгіден өткізіліп, FLASH арқылы біріктірілді. Әрбір 16S rRNA гендік тізбегінің таксономиясы RDP Classifier алгоритмі арқылы (http://rdp.cme.msu.edu/) Silva (SSU123) 16S rRNA дерекқоры негізінде 70% сенімділік шегімен талданды. Барлық бактериялық қауымдастықтарға талдау Majorbio I-Sanger (www.i-sanger.com) атты тегін онлайн платформа арқылы жүргізілді.

2.5 Картоп өсімдігінің фенологиялық өсу параметрлерін анықтау әдістері

Жылыжайлық тәжірибе соңында әрбір нұсқадан жиналып алынған өсімдіктің өсуі және өнімділік деректері сияқты фенологиялық бақылау жүргізілді. Өсімдіктердің өсу параметрлері бойынша бақылаулар, оның ішінде сабақ саны және өсімдік биіктігі тіркелді және статистикалық бағаланды. Түйнектің жалпы өнімі, түйнек саны, өсімдік және түйнек салмағы егін жинау уақытында, яғни отырғызудан кейін 105 күннен кейін анықталды. Жиналған түйнектер саны мен салмағын тіркегеннен кейін 3 өлшем бойынша ұсақ (30-80г), орташа (81-150г) және үлкен (151-250) болып жіктеледі [238].

2.5.1 Түйнек сапасын анықтау

Бұл бөлімде түйнек сапасы ретінде оның құрғақ зат мөлшері, крахмал, глюкоза және жалпы ерігіш заттар мөлшері қарастырылды. Құрғақ құрамның салмағы өсімдікті 130ºC температурада тұрақты салмаққа дейін кептіру арқылы анықталды. Қанттың жалпы мөлшері рефрактометриялық жолмен анықталған. Нитраттардың мөлшері фотометриялық жолмен анықталған.

Крахмалды анықтау үшін поляриметриялық әдіс өте ыңғайлы, ол крахмалдың тұз қышқылымен глюкозаға дейін гидролизі (бөлінуі) және алынған ерітіндінің оптикалық белсенділігін анықтауға негізделген [239].

2.5.2 Түйнектердің физика-химиялық қасиеттерін анықтау

Картоп үлгілері муфельді пештерде 550ºС температурада жағылды және ерігеннен кейін 70% HNO_3 -те жалын фотометрі арқылы және атомдық-адсорбциялық спектрометр көмегімен (FAAS; AA-7000F Shimadzu, Жапония) анықталынды. Картоп үлгілері 420ºС температурада кептірілген және ақуыздың құрамы Кьельдаль әдісімен талданды. Картоп өніміне 30% H_2O_2 10 мл және концентрлі H_2SO_4 10 мл қоспасы қосылды [240]. Колориметриялық әдіспен аммоний мен нитрат азотының мөлшері анықталды. Фосфордың қозғалмалы формаларының концентрациясы 600 нм толқын ұзындығында түсті реакция арқылы колориметриялық жолмен анықталды [241].

2.6 Статистикалық талдау әдістері

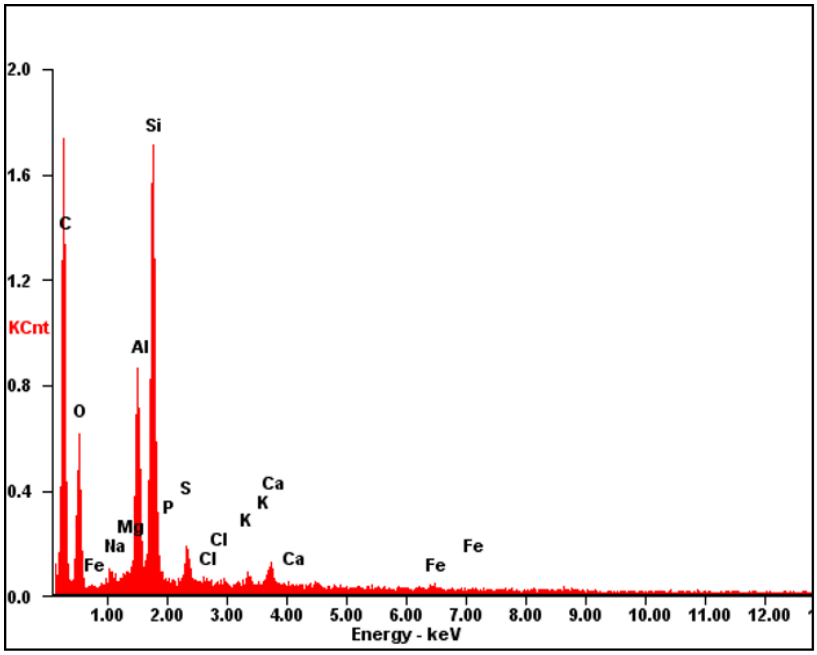
Зерттеу материалдарының сенімділігі статистикалық әдістермен бағаланды. Физика-химиялық және микробиологиялық зерттеулерді талдау және жалпылау деректер банкінің бағдарламалық құралын, сондай-ақ Microsoft Excel және STATA статистикалық өңдеу пакетін қолдану арқылы орындалды. Барлық жарияланған мәндер орташа ± стандартты ауытқу ретінде берілді.

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Көмірдің ұшпа күлінің физико-химиялық құрамы

3.1.1 Интегралды энергия-дисперсиялық спектроскопия әдісімен элементтік талдау

Ақсу көмір электр станциясынан алынған ұшпа күл үлгілерінің құрамында ауыр металдардың бар-жоғын анықтау және элементтік құрамын зерттеу маңызды аспект болып табылады. Төменде 5-суретте ұшпа күл үлгісінің элементтік талдау нәтижесі көрсетілген. Үлгінің элементтік құрамында көміртектің (67,67±0,03) және оттегінің (20,93±0,01) жоғары концентрациялары байқалды. Кремний (6,31±0,02) және алюминий (3,08±0,02) мөлшері бойынша келесі элементтер болып табылады. Кремний мен көміртектің болуы алынған үлгілерді бактериялық жасушалардың дамуын қолдауға және сорбцияға жарамды етеді. Кремний өсімдіктердің күйзеліске төзімділігін арттыратын негізгі элемент ретінде тек өнімділікті арттырып қана қоймай, сонымен қатар топырақ құрылымын жақсартуға мүмкіндік береді [242-244].



Element	Wt%	At%
C	67.67	76.71
O	20.93	17.81
Na	0.45	0.27
Mg	0.15	0.08
Al	3.08	1.56
Si	6.31	3.06
P	0.06	0.03
S	0.54	0.23
Cl	0.08	0.03
K	0.14	0.05
Ca	0.39	0.13
Fe	0.20	0.05
Matrix	Correction	ZAF

Сурет 5 – Ұшпа күлдің элементтік талдауы, Wt% және At% бойынша есептелген

Іздік мөлшерде Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe элементтері анықталды, дұрыс таңдалған концентрацияларда бұл элементтер мақсатты микроорганизмдердің өсуі мен дамуына жағдай жасайды, өйткені олар бұл элементтерді қорек көзі ретінде пайдалануы мүмкін.

2 – кестеде зерттелген ұшпа күл үлгілеріндегі ауыр металдардың концентрациясы көрсетілген. Ауыр металдардың мөлшері зертханалық жағдайда анықталды. Ол үшін күл үлгілері алдын ала кептіріліп, ұсақталды және стандартты әдістеме бойынша дайындалды. Металл элементтердің нақты

мөлшерін анықтау үшін атомдық-адсорбциялық спектрофотометрия әдісі қолданылды. Бұл әдіс сынамадағы әрбір элементтің концентрациясын дәл әрі сезімтал түрде өлшеуге мүмкіндік береді. Өлшеулер бірнеше рет қайталанып, орташа мәндері есептелді. Зерттелген ұшпа күлінің құрамында Pb, Mn, Zn, Ni, Fe және Cu элементтері едәуір мөлшерде кездеседі. Бұл көрсеткіштер олардың топыраққа енгізілгенде өсімдіктер мен микроорганизмдерге әсер ету мүмкіндігін көрсетеді [245]. Кестеде алынған нәтижелермен қатар, әрбір элементтің нормативтік рұқсат етілген шегі (мг/л) де берілген [246].

Кесте 2 - Ұшпа күл үлгілеріндегі ауыр металдардың мөлшері

Элементтер	Зерттелетін ұшпа күл үлгілерінің құрамы (мг/л)	Минималды және максималды шегі (мг/л)
Pb	82,15±0,01	3,1-5000
Cd	0,14±0,02	0,7-130
Mn	30,87±0,02	58-3000
Zn	48,79±0,002	10-3500
Ni	78,63±0,03	6,3-4300
Fe	31,94±0,01	1-29
Cu	19,15±0,01	14-2800

Сонымен қатар, алынған нәтижелер ұшпа күл құрамындағы ауыр металдардың концентрациясы белгіленген шекті рұқсат етілген деңгейден аспайтынын көрсетті. Бұл зерттелген ұшпа күл үлгілерінің ауыл шаруашылығында, әсіресе топырақты мелиорациялау мақсатында қолданылуына мүмкіндік беретінін көрсетеді.

3.1.2 Рентгеноқұрылымдық талдау әдісімен элементтік талдау

Кешенді көпэлементті құрамын ескере отырып, ұшпа күл үлгілерінің сандық анықталуы рентгеноқұрылымдық талдау (РҚТ) әдісімен де жүргізілді, оның нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Ұшпа күл үлгісінің химиялық құрамы, Wt%

Компоненттер	Үлесі	Компоненттер	Үлесі
SiO_2	44,13±0,01	MgO	0,63±0,01
Al_2O_3	18,07±0,03	MnO	0,61±0,01
Fe_2O_3	27,29±0,01	Na_2O	0,19±0.02
TiO_2	1,35±0,05	P_2O_5	0,27±0,01
K_2O	0,51±0,01	LOI*	1,02±0,01
CaO	6,08±0,01		

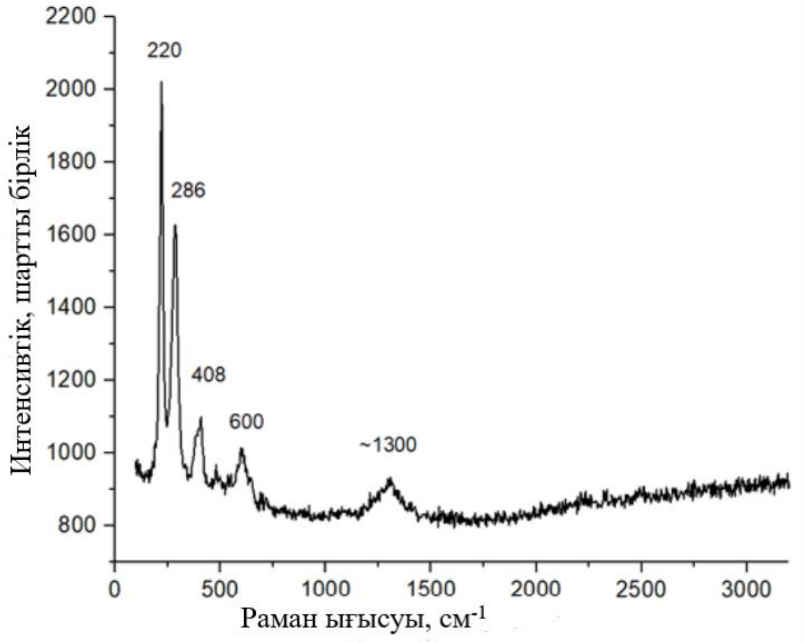
** Loss on ignition (кальцинация кезіндегі шығындар); $p<0.001$*

Зерттеу нәтижесі бойынша ұшпа күл құрамында ең көп мөлшерде кездесетін компоненттер – SiO_2 - 44,13%±0,01 топырақтың құрылымын жақсартады, түйіршілігін арттырады. , Fe_2O_3 - 27,29%±0,01 - күлдің

тығыздығы мен түстігін арттырады. Al_2O_3 - 18,07%±0,03 - алюмосиликатты материал екенін дәлелдейді. Бұл компоненттер күлдің минералдық табиғаты мен құрылымын сипаттайды және оның агрономиялық тұрғыда қолданылу мүмкіндігін бағалауға негіз болады. Сонымен қатар ұшпа күлдегі CaO - 6,08%±0,01 - қышқыл топырақты бейтараптандырады. K_2O - 0,51%±0,01 және магний, натрий оксидтері –өсімдік қорегі ретінде қызмет атқарады. Осы аталған микроэлементтер топырақтағы қоректік балансты жақсартуға септігін тигізуі мүмкін [247].

3.1.3 Раман-спектроскопия әдісімен құрылымдық талдау

Молекулалардың қатты денелердегі тербеліс күйлерін анықтауға бағытталған Раман спектроскопия ұшпа күлі үлгілерінің тербеліс фонын зерттеуге мүмкіндік берді. Бұл ұшпа күлдің химиялық құрылымының қосымша аспектілерін егжей-тегжейлі зерттеуге жағдай жасады (6-сурет).



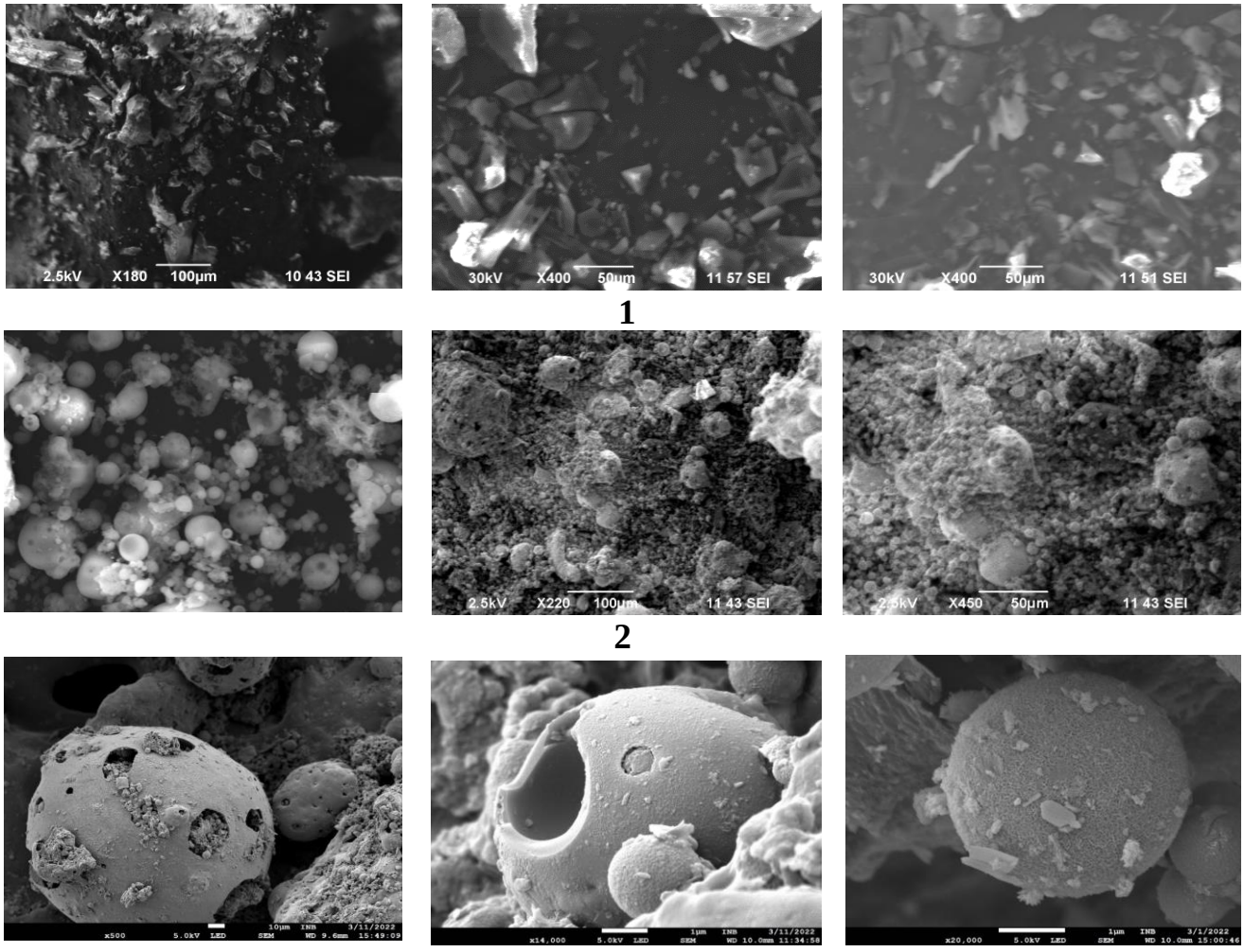
Сурет 6 - Раман спектроскопия диаграммасы

Бұл зерттеуде Раман спектроскопия әдісі ұшпа күл құрамындағы темірдің оксидтік формаларын анықтау үшін қолданылды. Бұл әдіс үлгідегі кристалық құрылымдар мен химиялық компонеттердің спапалы талдауға мүмкіндік береді.Атап айтқанда, 220, 286, 408, 600 және 1300 $см^{-1}$ аймағында айқын жолақтар байқалды. Бұл жолақтар бейорганикалық және органикалық компоненттердің тербелмелі модаларына сәйкес келеді. Мысалы, 286 және 408 $см^{-1}$ жолақтары алюмосиликат құрылымына тән болса, 1300 $см^{-1}$ шамасындағы жолақ ароматты құрылымдардың болуын көрсетуі мүмкін. Бұл пиктер күлдің құрамында көміртек қалдықтарының және минералды фазалардың бар екенін, ал жану процесі барысында органикалық компоненттердің толық ыдырамағанын көрсетеді. Күл құрамының мұндай спектрлік ерекшеліктері оның пайда болу тегі мен физика-химиялық қасиеттерін бағалауға мүмкіндік

береді. Сонымен қатар, спектрлік деректер күл негізіндегі топырақ қоспасының өсімдіктерге әсерін болжауға негіз бола алады. Бұл мәліметтер ұшпа күлдің химиялық белсенділігі мен оның ауылшаруашылықта немесе өндірісте қолданылу мүмкіндігін бағалауда маңызды рөл атқарады [248].

3.1.4 СЭМ әдісімен ұшпа күлдің құрылымдық беткейін талдау

Химиялық құрамы, агрегаттық күйі және көмірдің жағылу дәрежесі ұшпа күлдің негізгі сипаттамаларын анықтайды. Электрондық микроскопия әдісі арқылы бастапқы төмен дәрежелік көмір мен алынған ұшпа күлдің құрылымы атап айтқанда, бөлшектердің құрылымы, олардың морфологиясы мен өлшемдері зерттелді (7-сурет).



Сурет 7 - СЭМ-қоңыр көмір үлгісінің (1) және көмір күлі үлгілерінің (2) бейнесі мен көмір күлі сфераларының (3а – плеросферлар, 3ә – ценосферлар, 3б – ферросферлар) бейнесі (суреттер 180×-400×, бөлшектердің өлшемдері 50-ден 100 мкм-ге дейін)

Суреттерден көрініп тұрғандай, қоңыр көмірдің құрылымы жанғаннан кейін айтарлықтай өзгерген, ондағы ұшпа күлде дәнтәрізді-сфералық

бөлшектердің пайда болғаны байқалады. Бұл бөлшектер, шамасы, қоңыр көмірдің жануынан түзілген бейорганикалық компоненттердің әсерінен бір-біріне жабысып, конгломераттар түзуімен сипатталады. Бейорганикалық фракция, жоғарыда көрсетілгендей, негізінен металл оксидтерінен тұрады.

Үшінші сериядағы суреттерде (3а-б) диаметрі 10 мкм-ден асатын ірі қуыс бөлшектер – плеросфералар бейнеленген. Бұл плеросфералар бірнеше кішігірім сферикалық бөлшектер мен басқа да ұсақ құрылымдарды қамтиды. Ценосфералар – алюмосиликатты бөлшектер, көбінесе ішкі бөлігі қуысты жеңіл, газбен толтырылған сфералар түрінде түзіледі. Олар жану процесі кезінде қалыптасып, ерекше құрылымы мен жеңілдігімен ерекшеленеді. Ферросфералар – құрамында темірі мол, магниттік қасиеттерге ие сферикалық бөлшектер. Мұндай микроструктуралар күрделі кеуектілігі мен жоғары меншікті беткі ауданына байланысты гумин қышқылы сияқты заттарды сорбциялау үшін тамаша әлеуетке ие [249]. Сонымен қатар, ұшпа күлдің микроструктурасын бөлшектердің өлшемі бойынша таралуы және БЭТ әдісімен алынған беткі ауданы арқылы сипаттауға болады. Бұл мәліметтер 4 - кестеде көрсетілген.

Кесте 4 – Ұшпа күл үлгісінің бөлшек өлшемдерінің таралуы және БЭТ әдісімен алынған үлгі бетінің меншікті ауданы

Бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы			БЭТ		
D_{10}, мкм	D_{50}, мкм	D_{90}, мкм	Кеуектердің орташа диаметрі, нм	Меншікті беткі ауданы, м²/г	Кеуектердің жалпы көлемі, см³/г
15,2	109	260	5,53	23,2	0,03

Кестеде ұшпа күл үлгісінің бөлшектерінің өлшемімдік таралуы мен оның беткі қасиеттеріне байланысты алынған негізгі параметрлер көрсетілген. Мұнда, күлдің бөлшектері кең ауқымда 15,2 мкм-ден 260 мкм-ге дейін өзгерген, ал орташа өлшемі 109 мкм. Кеуектердің орташа диаметрі 5,53 нм, бұл күлдің микрокеуекті құрылымға ие екенін көрсетеді. Ал кеуектердің жалпы көлемі 0,03 см3/н құрайды, бұл күлде белгілі бір бос кеңістік (кеуектілік) бар екенін білдіреді. Ұшпа күлдің меншікті беткі ауданы салыстырмалы түрде жоғары – 23,2 м²/г, бұл көбінесе ферросфералар мен ценосфералар сияқты сфералық бөлшектердің көп болуына байланысты болуы мүмкін. Бұл құрылымды материалдардың сорбциялық және катализдік қабілеттерін арттырады. Бұл қасиеттер күлді топырақ құрылымын жақсарту немесе түрлі технологиялық мақсаттарға қолдануға тиімді етеді. Әдебиеттерде ұшпа күл үшін келтірілген меншікті беткі аудандардың мәндер әртүрлі, мәселен, химиялық өңделген ұшпа күлдің меншікті беткі ауданы жоғарырақ – 5,4116 м²/г, ал термиялық өңделген күлде бұл көрсеткіш 2,9969 м²/г құрайды

[250]. Агус Тауфик деректері бойынша, өңделмеген ұшпа күлдің меншікті беткі ауданы 4,975 м²/г, жалпы көлемі 0,0137 см³/г, ал орташа кеуек диаметрі – 13,66 нм құрайды [251].

3.2 Қоңыр көмірден гумин қышқылын бөліп алу және сипаттау

Екібастұз көмір бассейніндегі карьерлерден алынған қоңыр көмір үлгілерінен сілтілік экстракция әдісі арқылы гумин қышқылы алынды. Экстракция нәтижесінде гумин қышқылының сулы ерітіндісінің концентрациясы 19% болды. Аталған кен орындарда гумин заттарының бастапқы мөлшері 35–58% аралығында өзгереді. Бұл әдіс табиғи шикізаттан органикалық қышқылдарды экологиялық тұрғыдан тиімді тәсілмен алуға мүмкіндік береді [252]. 8-суретте гумин қышқылының алынған сулы ерітіндісі мен оның концентрленген түрі көрсетілген.



а ә

Сурет 8 - Қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылы: а- сулы ерітінді; ә - концентрленген түрі.

Концентрациялау процесі гумин қышқылының физикалық қасиеттерін, яғни түсін, тұтқырлығын және құрылымын өзгертеді. Сулы ерітінді күйінде гумин қышқылының түсі ашық-қоңырдан қою-қоңырға дейін ауытқиды, ал концентрленген түрінде қою қара түске ие болады. Бұл оның құрамындағы хинонды және фенолды құрылымдардың тығыздығының артуымен байланысты. Аталған гумин қышқылы ары қарай элементтік талдау мен функционалдық топтарын анықтау үшін пайдаланылды.

3.2.1 Гумин қышқылының элементтік талдауы

Қоңыр көмірден алынған гумин қышқылы фракциясының элементтік анализі оның негізгі компоненттерінің концентрацияларын анықтауға мүмкіндік береді, мысалы, C, H, N, S, O. Бұл анализ гумин қышқылын зерттеуде негізгі тәсіл болып табылады және фракциядағы C және N

концентрацияларын анықтауға мүмкіндік береді. 5 -кестеде гумин қышқылының элементтік құрамының нәтижелері келтірілген.

Кесте 5 – Гумин қышқылының элементтік құрамы (мас.%) және атомдық қатынасы

Элементтер						Атомдық қатынас			
C	H	N	S	O	Күл	H/C	O/C	N/C	N/O
54,72 ±0,7	4,03 ±0,3	2,55 ±0,1	0,18±0,4	34,07±0,9	4,45	0,88	0,47	0,04	0,08

Гумин қышқылы құрамындағы C және N сәйкесінше 54,72%±0,7 және 2,55%±0,1 құрады. Бұл көрсеткіштер қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылын тыңайтқыш ретінде таңдау кезінде маңызды болып табылады [253,254]. H/C атомдық қатынасының салыстырмалы түрде төмен болуы конденсацияланған ароматикалық және оттегі бар құрылымдардың жоғары дәрежеде қатысуын көрсетеді [255, 256]. O/C атомдық қатынасы оттегі бар топтардың (мысалы, көмірсулар мен карбоксильді топтар) мөлшерін өлшеу ретінде қарастырылады, ал гумин қышқылында бұл әдетте ~0,4 мәніне жақын болады. N/C атомдық қатынасы органикалық заттағы азот мөлшерін көрсетеді, әдетте бұл көрсеткіш <0,05 құрайды. Бұл гумин қышқылының өсімдікке қажетті азот көзі бола алатынын білдіреді. N/O коэффициенті 0,08 зерттелген үлгілерде азоттың мөлшерінің сәл жоғары екенін көрсетеді [257].

Қорытындылайтын болсақ, гумин қышқылы көміртегіге бай, ароматты құрылымды, оттегі және азот функционалдық топтары бар күрделі органикалық қосылыс. Топыраққа қоспа ретінде қолдануға өте перспективті, себебі топырақтағы физикалық-химиялық және биологиялық процестерге оң әсер етеді. Құрамындағы H/C және O/C қатынастары оның құрылымының ароматты және оттекті топтарға байлығын, ал N/C қатынасы — азоттық қоректік көзі ретіндегі әлеуетін көрсетеді.

3.2.2 Гумин қышқылының ИҚ-спектроскопиясы

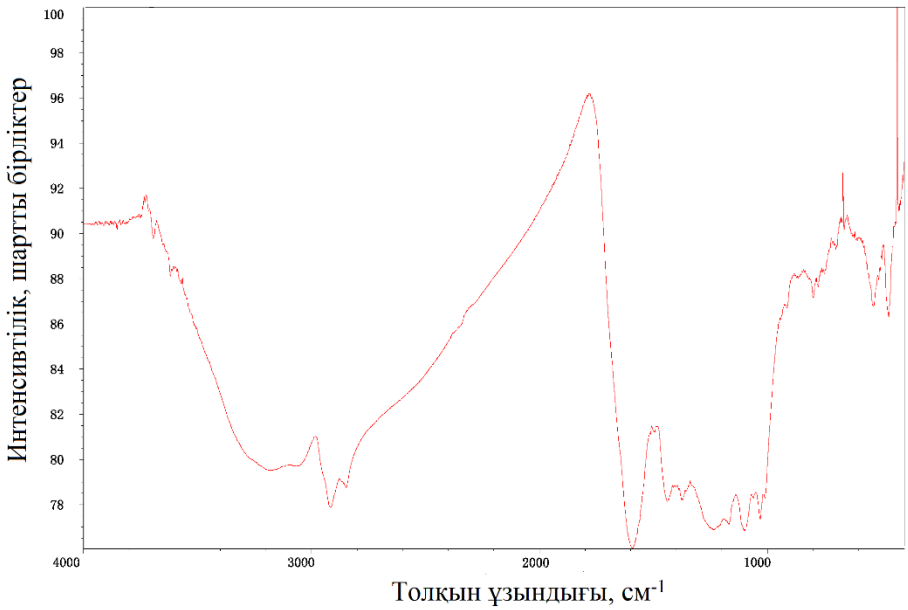
Алынған ИҚ-спектрлерде гумин қышқылы үшін шығу тегі әртүрлі гумин қышқылдарына тән сіңіру жолақтары байқалады [258]. 6 -кесте мен 9-сурет талдау нәтижесінде табылған негізгі ИҚ-диапазондарын сипаттайды, ол сәйкесінше функционалдық топтардың бар екенін көрсетеді.

Кесте 6 – Гумин қышқылының ИҚ диапазондарының мәндері

Толқын мәні, $см^{-1}$	Функционалды топтар
3000-2800	Алифатты CH_2 и CH_3
2940-2900	Алифатты C-H
1250-1100	Карбон қышқылдары, фенол және алифатты спирттер
1580	COO^{-1}
1400-1310	COO^{-1}

1660-1630	C = O амидтер; хинондар және/немесе C=O-N байланысты кетондар
1590-1517	COO^{-1}; N-H и C=N
1280-1200	C-O и O-H COOH
1170-950	C-O полисахаридтер; Si-O силикат
900-ден төмен	Хош иісті C-H-дан; алифатты-CH_2-

Осылайша, ИҚ-спектроскопия деректері қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылында алифаттық және ароматикалық спирттердің, эфирлердің, карбон қышқылдарының, сондай-ақ қосарланған байланыстардың бар екенін көрсетті. Бұл оны жоғары реактивті, табиғи хелат түзуші, әрі өсімдікті қоректік заттармен қамтамасыз ететін қоспа ретінде пайдалануға өте қолайлы етеді.



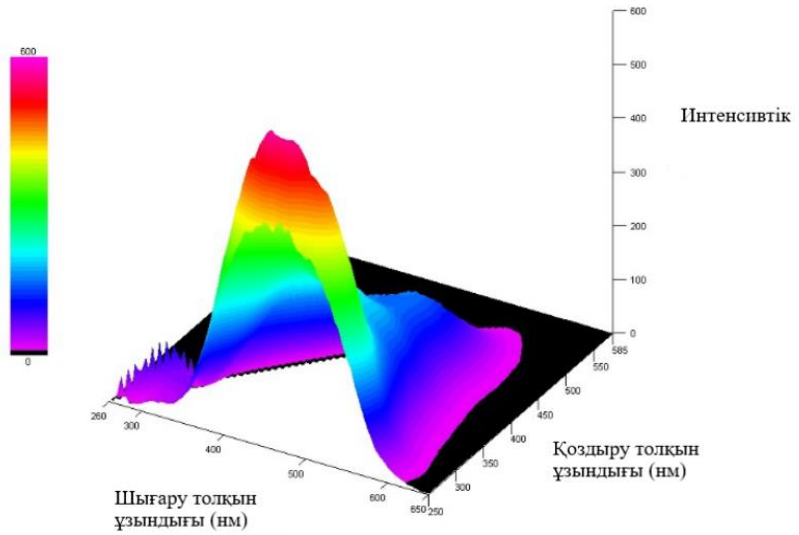
Сурет 9 - Гумин қышқылының ИҚ спектрі

3.2.3 Гумин қышқылының флуоресцентті спектрометриясы

Флуоресцентті спектроскопия гумин қышқылдарының шығу тегімен қатар, олардың жетілуі дәрежесін және пайда болу көзін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл көрсеткіштер гумин қышқылдарының органикалық құндылығын, сондай-ақ олардың қоршаған орта мен өсімдіктер үшін қауіпсіздігі мен уытсыздығын анықтай алады. 10-суретте бөлініп алынған гумин қышқылының флуоресцентті спектрі көрсетілген, ал 7-кестеде оның егжей-тегжейлі талдау индексі берілген. Суретте көрсетілгендей, флуоресценцияның ең жоғары қарқындылығы 270-275/440-445 нм (қозу/сәуле шығару) аймағында байқалды, бұл гуминге ұқсас заттарға тән екендігін дәлелдейді. Гумин қышқылының сипаттамасы үшін үш флуоресценция индексі (FI, BIX және HIX) қолданылды [259].

Флуоресценция индексі (FI) <1,3 мәндері органикалық заттардың қазба көздерінен немесе топырақтан алынғанын көрсетеді, ал >1,9 мәндері олардың шығу тегі микробтық көздер екендігін білдіреді. Алынған FI мәні 1,15±0,02 қоңыр көмірден алынған гумин қышқылының органикалық шығу тегін көрсетеді.

Биологиялық индекс (BIX) гумин қышқылының белсенділігін (<1) немесе оның түзілуіндегі биологиялық-микробтық белсенділікті (>1) бағалауға қолданылады. Бұл жағдайда BIX мәні 0,12 болып, гумин тәрізді флуорофорлардың басымдығына байланысты аутохтонды белсенділіктің төмен екенін көрсетеді.



Сурет 10 – Гумин қышқылының флуоресцентті спектрі

Гумификация индексі (HIX) немесе Золне индексі төменгі сортты көмірден алынған өнімдердің ароматтылығын бағалау үшін қолданылады. Жоғары HIX мәндері (>10) гуминді заттардың жоғары жетілу дәрежесін, ал төмен мәндер (<4) олардың төмен жетілу дәрежесін көрсетеді. Алынған HIX мәні 13,86±0,13 үлгінің жоғары дәрежеде жетілгендігін растайды.

FI индексі бұрын әртүрлі зерттеулерде биологиялық ыдырауға ұшыраған органикалық компоненттерді анықтау үшін кеңінен қолданылған. Бұл компоненттер жерүсті көздерінен алынған (өсімдік пен топырақтың органикалық қалдықтары) – төмен FI мәндері және микробтық көздерден (бактериялар мен балдырлардың жасушадан тыс шығарылуы және шайылуы) – жоғары FI мәндері арқылы ерекшеленеді. Мысалы, торф топырағының фильтратындағы бастапқы FI мәні 1,6 болып, биодеградация кезінде аз өзгеріске ұшырайды. Өсімдіктер мен балдырлар фильтраттарының бастапқы FI мәндері де 1,6-1,9 аралығында, бірақ микробтық өңдеу кезінде бұл мәндер 2,0-ден асады. Бактериялық өңдеуден өткен балдырлар фильтраттарының FI мәндері уақыт өте келе ең үлкен өзгерістерге ұшырап, 3,5-ке дейін жетеді [260].

Кесте 7 – Гумин қышқылының флуоресценция көрсеткіштері

Флуориметрия индексі	Толқын ұзындығы	Мәні / қатынасы	Мағынасы
Флуоресценция индексі	370 нм, 470/520 нм	Гумин қышқылының шығу көзі	1,15±0,02
Биологиялық индекс	370 нм, 380/430 нм	Гумин қышқылының шығу тегі	0,12±0,01
Гумификация индексі	255 нм, 435-480/300-345 нм	Гумин қышқылының жетілу деңгейі	13,86±0,13

Корак (2015) зерттеулерінде цианобактериялардың жасушаішілік органикалық заттарының фильтраттарында FI мәндері дәстүрлі 1,2–1,8 диапазонынан жоғары болғаны көрсетілді. Сондай-ақ, бұл жоғары FI мәндері сарқынды судағы органикалық заттардан алынған фильтраттарда да байқалған [261].

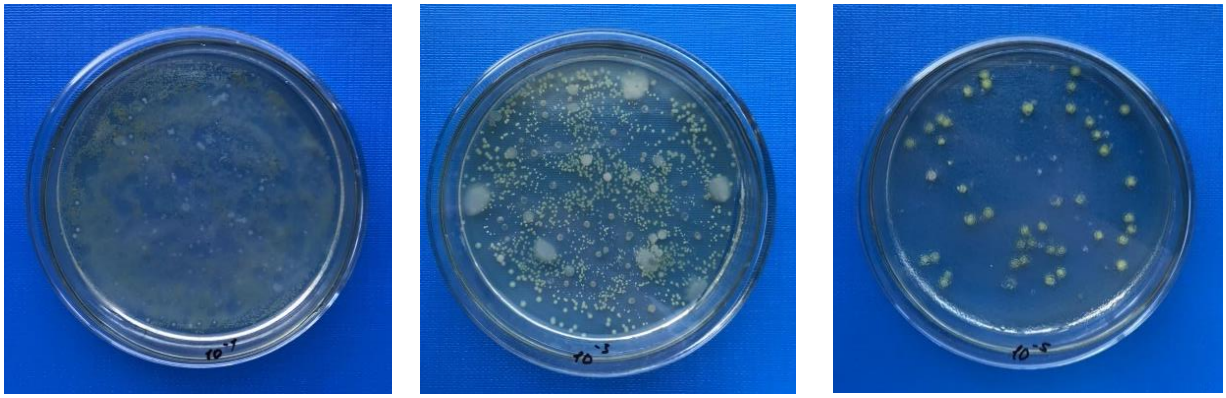
Гумификация индексі (HIX) гуминдену дәрежесін, органикалық заттардың шығу тегін, диагенезін және сорбциялық қабілетін бағалауда маңызды көрсеткіш болып табылады. Материалдар гумификацияға ұшыраған сайын сутегі мен көміртегі арақатынасы төмендейді, бұл флуоресцентті молекулалардың сәуле шығару спектрін ұзын толқындарға жылжытады. Жоғары HIX мәндері гуминденудің жоғары дәрежесін көрсетеді. HIX мәндерінің 0,6–0,9 аралығында болатынын және олардың фотохимиялық әсерлер мен микробтық ыдырауға сезімтал екенін анықтады [262].

HIX және BIX мәндері фотохимиялық әсерлерге неғұрлым сезімтал болып, органикалық қалдықтардың жетілу дәрежесін және микробтық ыдырау деңгейін бағалауға мүмкіндік береді.Хансен және т.б. (2016) зерттеуінде бұл мәндердің фотохимиялық және биологиялық ыдырауға әсері терең зерттелген [263].

Флуоресцентті спектр нәтижесінде, гумин қышқылының құрылымында ароматтық топтардың барын және гуминдену дәрежесінің жоғары екенін растайды. Бұл оның экологиялық, биологиялық белсенділігі жоғары екенін білдіреді.

3.3 Ризосфералық бактерияларды бөліп алу, идентификациялау және микробиологиялық қасиеттері

Микробты изоляттар Екібастұз көмір кен орнының шахтаға жақын орналасқан қоңыржай құрғақ аймағындағы жабайы өсімдіктердің ризосферасынан бөлініп алынды. Нәтижесінде өсіп шыққан таза колониялар іріктелініп алынды, оларға Pas 1 және Jps 2 деген шартты атау берілді (11 сурет). ЕПА тығыз қоректік ортада өсіп шыққан микроорганизмдер колониялары 11-суретте көрсетілген.



а ә б

Сурет 11. Көмірмен ластанған топырақтың өсімдік тамырынан ризобактерияларды бөліп алу; а - 10^{-1} дәрежесінде сұйытылған үлгі ; ә - 10^{-3} дәрежесінде сұйылтылған үлгі және б - 10^{-5} дәрежесінде сұйылтылған үлгі

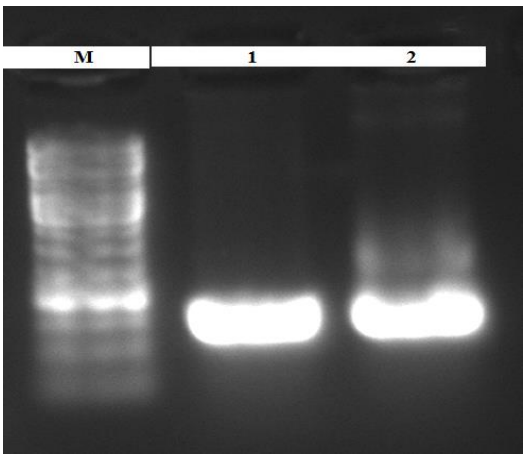
3.3.1 Бөлініп алынған ризобактериялардың молекулалық-генетикалық идентификациясы

Зерттеуде бөлініп алынған ризобактерия изоляттарын түрге дейін идентификациялау үшін ПТР әдісі қолданылды. 8- кестеде сәйкестендіру нәтижелері көрсетілген, бұл нуклеотид тізбектерінің халықаралық GeneBank базасындағы ұқсастық пайызын анықталғанын көрсетті. BLAST алгоритмі арқылы сәйкестендіру жүргізіліп, сәйкестік пайыздары 98,44% және 100% деңгейінде анықталды.

Кесте 8 – Бөлініп алынған ризобактерия штаммдарының нуклеотидтер тізбегін талдау әдісімен сәйкестендіру нәтижелері

Штамның белгіленуі	Қосылудың реттік нөмірі	Штамм атауы	% сәйкестік
Jps2	NR 116198.1:24-724	*Achromobacter* sp.	98,44
Pas1	NR 025228.1:43-750	*Pseudomonas koreensis*	100,00

Нәтижесінде, 16рРНҚ гендік талдау нәтижелері бойынша Jps2 изолятын *Achromobacter* sp. түріне, ал Pas 1 изолятын *Pseudomonas koreensis* түріне жатқызуға мүмкіндік берді.



Сурет 12. ПТР өнімі, 16S рРНҚ генінің учаскесіне арналған әмбебап праймерлермен алынған өнім

12 суретте ПРТ әдісі арқылы алынған 16SрРНҚ генінің учаскесі көрсетілген:

жолақ М - молекулалық салмақ маркері (ММ), ол алынған ДНҚ өнімінің мөлшерін салыстыру үшін қолданылған,

жолақ 1 және 2 - ПТР нәтижесінде алынған ДНҚ өнімдері. Бұл жолақ 16SрРНҚ генінің аймағын анық көрсетеді. Сонымен қатар, бұл өнімдер генетикалық сәйкестендіруді әрі қарай жүргізу үшін қолданылады.

Әдебиеттерге сәйкес, *Achromobacter* sp. штамы өсімдік өсуін ынталандыратын ризобактерия ретінде өсімдіктің өсуі мен дамуына маңызды рөл атқарады [264]. *Pseudomonas koreensis* биологиялық агент ретінде топырақтағы қоректік заттарды қолжетімді етеді, нәтижесінде өсімдік өсуін ынталандырады және топырақтың құнарлығын арттырады [265].

3.3.2 Бөлініп алынған ризобактериялардың микробиологиялық қасиеттерін зерттеу

Жұмыс барысында екі штамм бөлініп алынып, олардың морфологиялық және биохимиялық қасиеттері зерттелді. Идентификация кезінде *Achromobacter* sp. және *Pseudomonas koreensis* штамдары анықталды. Штамдардың жалпы сипаттамасы және оларды өсіруге арналған элективті орталар кестеде көрсетілген (Кесте 9).

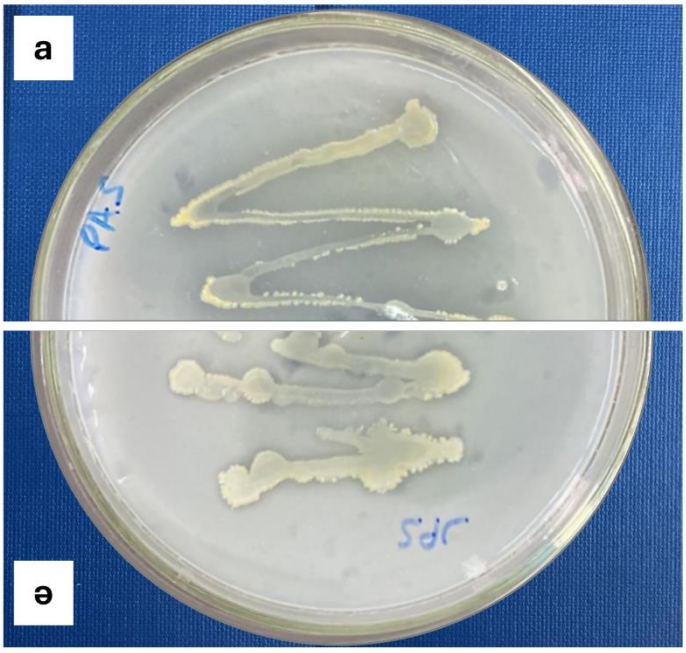
Кесте 9 – Бөлініп алынған штаммдардың микробиологиялық сипаттамалары

№	Жалпы тиістілік	Штамм	Элективті орта	Микробиологиялық сипаттамалары
1	*Achromobacter* sp.	Jps2	Nutrient agar	Грамтеріс, таяқша тәрізді, қозғалмалы, спора түзбейді. Облигатты аэробтар. Каталаза оң, оксидаза оң.

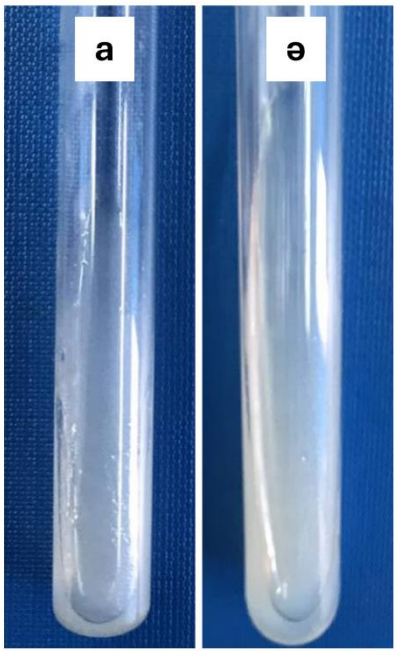
2	*Pseudomonas koreensis*	Pas 1	Luria-Bertani (LB) agar	Грамтеріс, таяқша тәрізді, спора түзбейді. Аэробтар. Каталаза оң, оксидаза оң.

3.3.3 Бөлініп алынған ризобактериялардың фосфорды солюбилизациялау және азотфиксациялау қабілетін анықтау

Фосфорды солюбилизациялау белсенділігін анықтау үшін арнайы Пиковский ортасы қолданылды. Jps2 штамы бар үлгіде фосфордың аз мөлшерде еруі байқалды, ал Pas1 штамы бар үлгіде мөлдір ақ-сары колониялар түзілді. Pas1 штамы фосфорды еріту бойынша жоғары белсенділік көрсетті.



Сурет 13 - Ризобактериялардың Пиковский ортасында өсу белсенділігі (а) *Pseudomonas koreensis* және (ә) *Achromobacter* sp.



Сурет 14 – Ризобактериялардың Дженсен ортасында өсу белсенділігі (а) *Pseudomonas koreensis* және (ә) *Achromobacter* sp.

Pseudomonas koreensis штамдары ерімейтін фосфаттарды, мысалы, трикальцифосфатты еріту қабілетіне ие екені зерттеулерде дәлелденген [266]. Бұл процесс органикалық қышқылдарды бөлу арқылы жүзеге асады, олар топырақтың pH деңгейін төмендетіп, өсімдікке қолжетімді фосфорды босатады. Басқа зерттеулер де *Achromobacter* sp. түрлерінің фосфорды еріту және өсімдіктің өсуін ынталандыру қабілетін растаған [267].

Pseudomonas koreensis және *Achromobacter sp.* бактериялары азот бекітуші, еркін тіршілік ететін және азотсыз ортада жақсы өсетін микроорганизмдер болып табылады. Бұл микроорганизмдер атмосфералық

азотты клеткалық ақуыз синтезі үшін пайдаланды. Минералдану нәтижесінде топырақтағы азоттың өсімдіктер үшін қолжетімділігі артады.

Бактерия дақылдарының Дженсен ортасында өсуі олардың азот бекіту қабілетін көрсетеді. *Pseudomonas koreensis* бактериясының Дженсен ортасында өсіп, мөлдір колониялар түзетіні анықталды (сурет 14).

3.4 Гумин қышқылының көмірдің ұшпа күлі бетіне модификациясы

Топырақтың қоспасын алу үшін көмірдің ұшпа күлі мен гумин қышқылы композитінің тұрақтылығын зерттеу қажет, өйткені ол бактериялар мен өсімдіктердің өсуіне ұзақ мерзімді әсер етуі тиіс. Кез келген комплекс үшін әртүрлі pH мен температура жағдайларындағы тұрақтылық маңызды аспект болып табылады. Осы мақсатта көмірдің ұшпа күлі үлгілері гумин қышқылымен беткі модификациядан өткізіліп, гуминмен байытылған топырақ қоспасы – К-Г алынды. Гумин қышқылы қосылыстарының адсорбция жылдамдығы мен дәрежесі негізінен ұшпа күлдің бөлшектерінің мөлшеріне байланысты.

3.4.1 Гумин қышқылының ұшпа күлге адсорбциясы

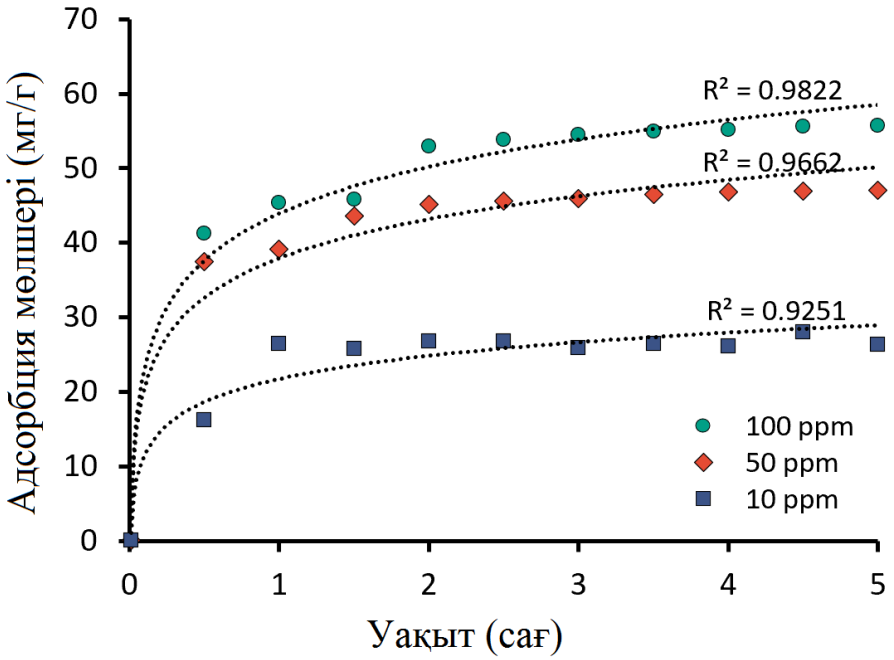
Көмірдің ұшпа күлі бастапқыда құрғақ елеу әдісімен екі фракцияға бөлінді: көміртегі аз фракция – бөлшек өлшемі <80 мкм және көміртегі көп фракция – бөлшек өлшемі >80 мкм. Топырақтың композиттік қоспасын алу статикалық режимде араластырмай, пассивті адсорбция әдісі арқылы жүргізілді.

Ұшпа күлінің негізгі артықшылығы көптеген басқа бейорганикалық қоспалармен салыстырғанда оның химиялық құрамының дәлдігі, иерархиялық кеуектілігі және беткі активті топтардың химиялық құрамы арқасында инженерлік тұрғыда оңтайландыруға болатындығында. Гумин қышқылымен жүктелген топырақтың композитті қоспасын әзірлеу үшін олардың адсорбциялық-десорбциялық қасиеттерін зерттеу қажет, әсіресе адсорбция процесіне әсер ететін негізгі факторлар – ұшпа күлі мен гумин қышқылының өзара әрекеттесу уақыты мен ерітіндінің pH деңгейі.

Әртүрлі pH жағдайларында гумин қышқылының ұшпа күлі бетіне сорбция деңгейін УК-айқын спектроскопия әдісі арқылы талдады. Ерітіндінің pH деңгейі адсорбенттің беткі зарядын және адсорбаттың протондану/депротондану қасиеттеріне әсер етеді [268]. Оптималды деңгейге қол жеткізу үшін pH мәні 5–10 арасында болуы қажет. Ерітіндінің қышқылдылығы — адсорбция процесіндегі негізгі параметрлердің бірі.

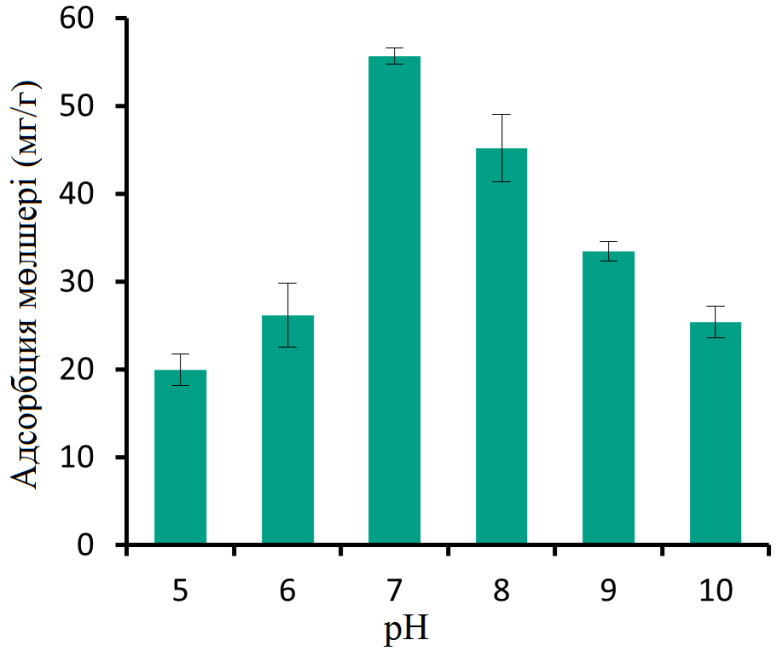
15-ші суретте гумин қышқылының ұшпа күл бетіне әртүрлі уақыт жағдайында адсорбциясы көрсетілген. Тәжірибенің нәтижесіне сәйкес адсорбцияның қанығу кезеңі 2 сағаттан кейін байқалды. Адсорбцияның бақыланған кинетикасы Фрейндлих адсорбция моделіне сәйкес келді [269]. Теңдестік жағдайында көмірдің ұшпа күлінің гумин қышқылын сіңіру деңгейі бастапқы концентрацияға байланысты 55, 46 және 28 мг/г болды (мұндағы 100,

50 және 10 ppm мәндері - бастапқы гумин қышқылы ерітіндісінің концентрациясын білдіреді). Жоғары теңдестік адсорбция мәндері мен баяу кинетика гумин қышқылының кеуекті табиғатын көрсетеді, бұл көмірдің ұшпа күлінің саңылауларына гумин қышқылының баяу диффузиясын тудырады [271]. Сонымен қатар, ұшпа күлдегі көміртегі мөлшерінің жоғары болуы оның беткі ауданы мен кеуектің көлеміне әсер етіп, гумин қышқылының адсорбция жылдамдығына ықпал етуі мүмкін [272].



Сурет 15 - Уақыт бойынша гумин қышқылы адсорбциясының ұшпа күліне тәуелділігі

16-шы суретте көрсетілгендей, гумин қышқылының ұшпа күл бетіне адсорбциясы гумин қышқылының pH деңгейі бейтарап болған жағдайда қолайлы екені анықталды [269]. Гумин қышқылының 290 нм спектріндегі УК айқын спектроскопиялық талдауы арқылы оның адсорбция деңгейі бағаланды. Ерітінді pH деңгейі ұшпа күлінің беткі зарядын және гумин қышқылының протондану/депротондану тепе-теңдігін өзгерте алады [270].



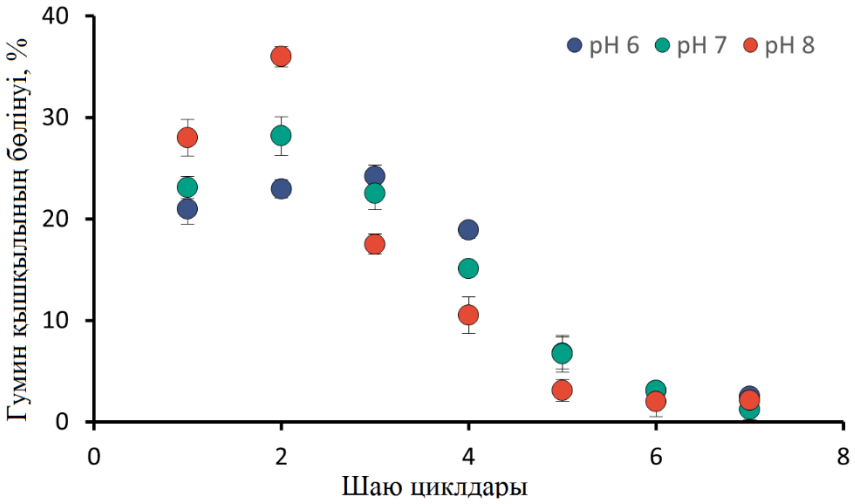
Сурет 16 – Әр түрлі pH-да ұшпа күлдің гумин қышқылына адсорбциясы

Суретте гумин қышқылының адсорбциясы үшін бейтарап pH ең қолайлы екені көрсетілген. Жоғарыда айтылғандай, гумин қышқылы құрамында әртүрлі функционалды топтары бар күрделі химиялық қосылыстардан тұрады, олар ерітінді pH артқан сайын иондана отырып аниондық қасиеттерге ие болады. Жоғары pH жағдайында гумин қышқылының аниондық түрлері OH^- топтарымен бәсекелесіп, ұшпа күлі белсенді орындарын иемденеді, бұл адсорбция деңгейін төмендетеді. Төмен pH жағдайында сорбент те, адсорбат та оң зарядқа ие болады, бұл электростатикалық тебілу күшін арттырады [273].

Сондықтан гумин қышқылының адсорбциясы бейтарап pH жағдайында жүзеге асқан жағдайда ең тиімді болады, өйткені тебілу күштері мен бәсекелестік әсері төмендейді.

3.4.2 Гумин қышқылының ұшпа күлден десорбциясы

Гумин қышқылының алдын ала адсорбцияланған бөлігін босату қабілетін бағалау үшін десорбция эксперименттері жүргізілді. Бұл параметр беткі модификацияланған ұшпа күлінің өнімділігі үшін маңызды, себебі ол топыраққа баяу бөлінетін қоспа ретінде қызмет етеді. 17-суретте алғашқы төрт шайғанда гумин қышқылының 80%-дан астамы десорбцияланғаны көрсетілген; алайда гумин қышқылының аздаған мөлшері алтыншы шайғаннан кейін де анықталды. Сонымен қатар, сілтілі pH ортасы гумин қышқылының тезірек десорбциялануына әкелсе, қышқыл (pH 6) немесе бейтарап (pH 7) ортада ол баяу бөлінді. Бұл кинетикалық зерттеу гумин қышқылының ұшпа күлмен берік байланысқанын көрсетеді, әсіресе қышқыл және бейтарап жағдайларда, бұл оның бірнеше шайғанда баяу босатылуын қамтамасыз етеді.



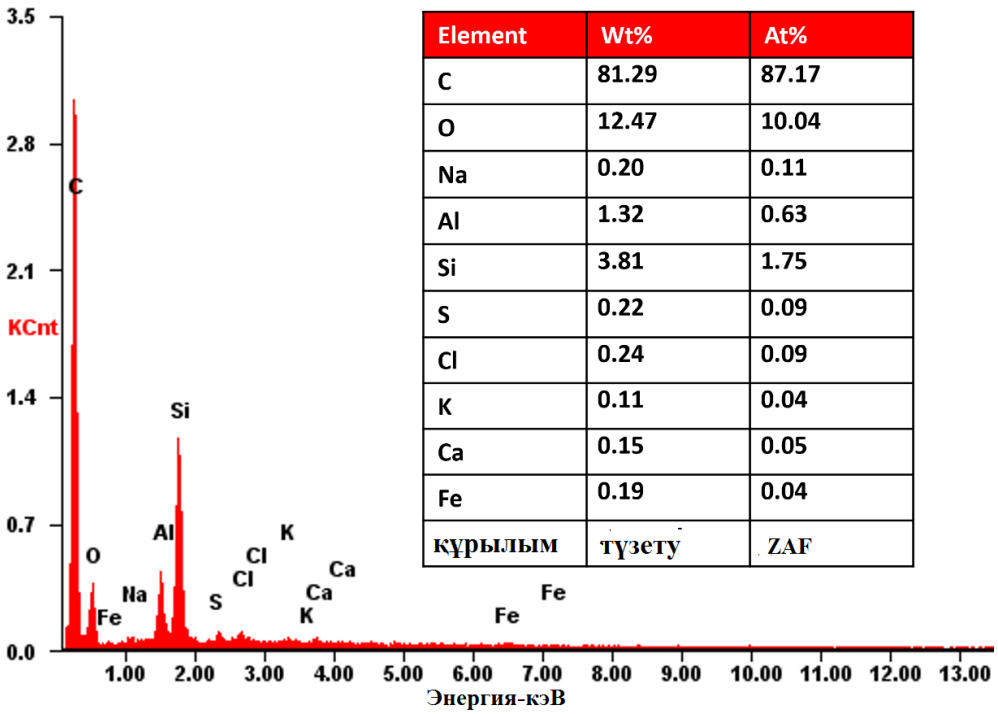
Сурет 17 – Көмірдің ұшпа күлінен гумин қышқылының десорбциялау дәрежесі

Алынған нәтижелерге ұқсас, Шассапис (2010) [271] зерттеуінде алғашқы үш шайғанда көмірдің ұшпа күлінен бұрын адсорбцияланған гуматтардың 80%-дан астамы босатылған, бірақ гуматтар алтыншы шайғаннан кейін де табылған. Бұл гумин қышқылының ұшпа күлмен берік байланысқанын көрсетіп, оның баяу бөлінуін қамтамасыз етеді.

3.5 Гумин қышқылымен байытылған ұшпа күлі негізіндегі композиттің физико-химиялық қасиеттері

3.5.1 Спектрометрия әдістерімен гумин қышқылымен байытылған ұшпа күлі негізіндегі композиттің талдауы

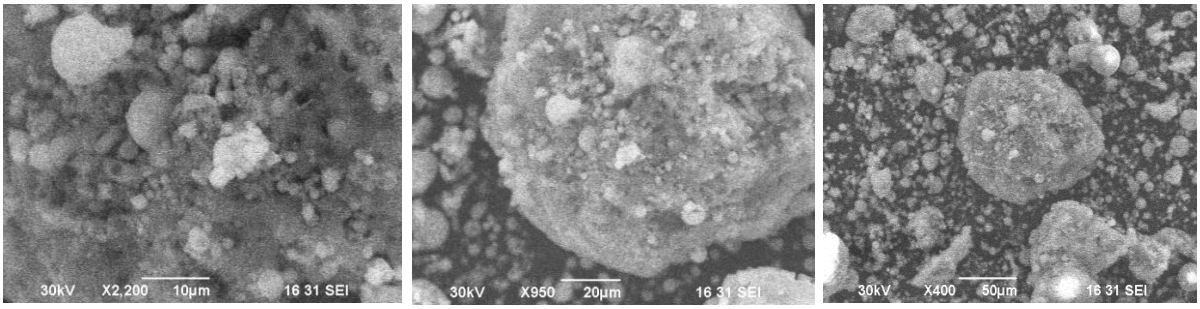
Келесі кезеңде К-Г негізіндегі композиттің СЭМ-ЭДС элементтік талдаудан өтті. 18 суретте көрсетілгендей, ұшпа күлдегі көміртегі мөлшері айтарлықтай артқан, бұл гумин қышқылының ұшпа күлге жүктелуіне байланысты деп түсіндіріледі. Сонымен бірге, К-Г үлгілерінде Fe, Cl, Ca және K сияқты элементтердің үлесі азайғанын көрсетті. Осы элементтердің азаюы гумин қышқылының ұшпа күлмен байланысу қасиетіне байланысты болуы мүмкін. Гумин қышқылының құрамындағы функционалдық топтар (карбоксил, фенол) кейбір элементтермен химиялық немесе физикалық байланысқа түсіп, олардың беткі қабатта ұсталып қалуына немесе құрылымда өзгеріс енгізуіне әкелуі мүмкін. Бұл процесс элементтердің концентрациясын азайтуы ықтимал. Сонымен қатар, реакциялардың нәтижесінде кейбір элементтердің ұшып кетуі немесе қайта таралуы мүмкін.



Element	Wt%	At%
C	81.29	87.17
O	12.47	10.04
Na	0.20	0.11
Al	1.32	0.63
Si	3.81	1.75
S	0.22	0.09
Cl	0.24	0.09
K	0.11	0.04
Ca	0.15	0.05
Fe	0.19	0.04
құрылым	түзету	ZAF

Сурет 18 – СЭМ-ЭДС әдісімен К-Г композитінің элементтік құрамы

Сонымен қатар, К-Г композиты электрондық микроскопия әдісімен зерттелді, оның нәтижелері 19-суретте көрсетілген. Зерттеу нәтижесінде гумин қышқылымен өңделген ұшпа күлдің құрылымы бастапқы ұшпа күлге қарағанда айтарлықтай өзгергені анықталды. Атап айтқанда, гумин қышқылын қосу ұшпа күл бөлшектерінің саңылауларын толтырып, олардың арасында конгломераттар түзілуін арттырған. Соның нәтижесінде, гумин қышқылы қосылған топырақ композитінде гумин қышқылынсыз ұшпа күлмен салыстырғанда конгломераттардың саны көп болды.



а ә б

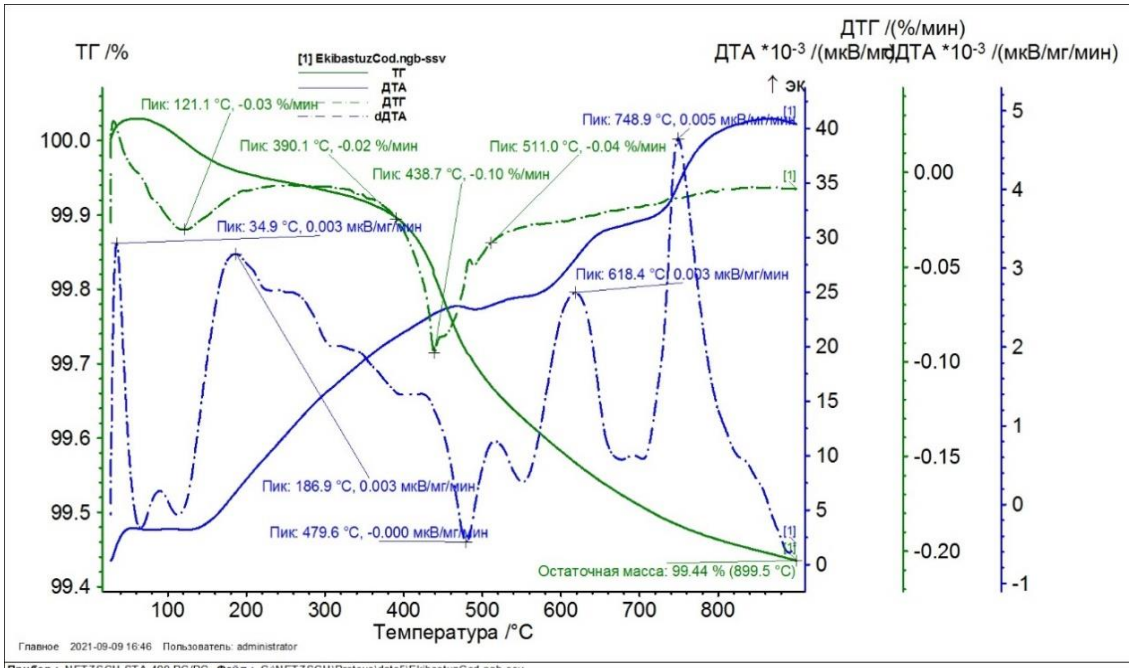
Сурет 19 – Гумин қышқылымен байытылған ұшпа күл композитінің СЭМ нәтижелері; 18а – 10 мкм; 18 ә – 20 мкм; 18 б – 50мкм

Үш суретте гумин қышқылымен өңделген ұнтақтың әртүрлі масштабтардағы (10мкм, 20 мкм, 50 мкм) СЭМ-бейнесі көрсетілген.Бұл зерттеуде бөлшектердің бетінде үстіңгі қабықтың түзілуі айқын көрінеді. Бірінші суретте, жеке бөлшектердің бетінде гумин қышқылының біркелкі емес қабаты анық байқалады. Конгломераттардың ішінде орындар (<2 мкм) айқын құрылымдық ерекшеліктер көрініп тұр. 2-суретте, гумин қышқылының

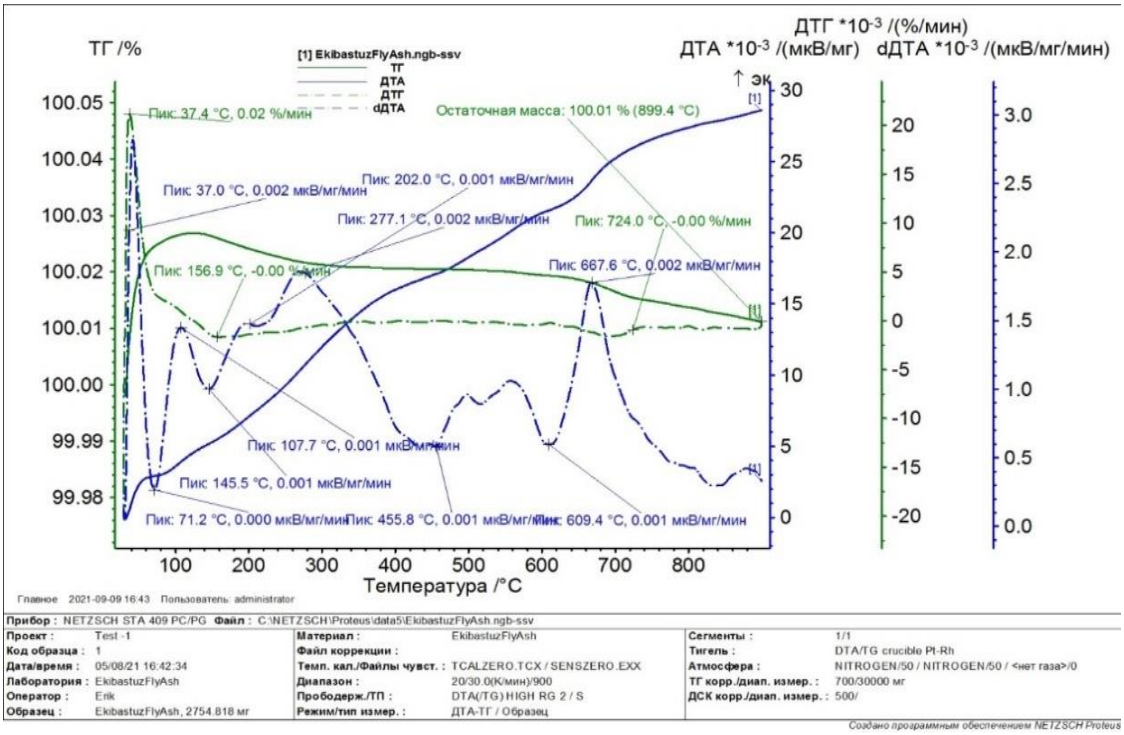
функционалды топтары (-COOH, -OH) бөлшектер бетінде адсорбцияланып, олардың коллоидтық тартылыс күшін арттырады. Нәтижесінде бөлшектер жинақталып, 20-30 мкм аралығындағы агрегаттарды құрайды. 3 суретте, гумин қышқылы көлемдік консолидацияны қамтамасыз етеді: агрегаттардың іріленуі кеңістікті тиімді толтырады (кеуектілік 15-20% төмендейді). Қорытындылайтын болсақ, 19 суретте гумин қышқылымен өңделген ұшпа күл композитінде конгомераттардың түзілуі артып, құрылымы тығыздала түскені байқалады [274].

3.5.2 Гумин қышқылымен байытылған ұшпа күлі негізіндегі композиттің термогравиметриялық талдауы

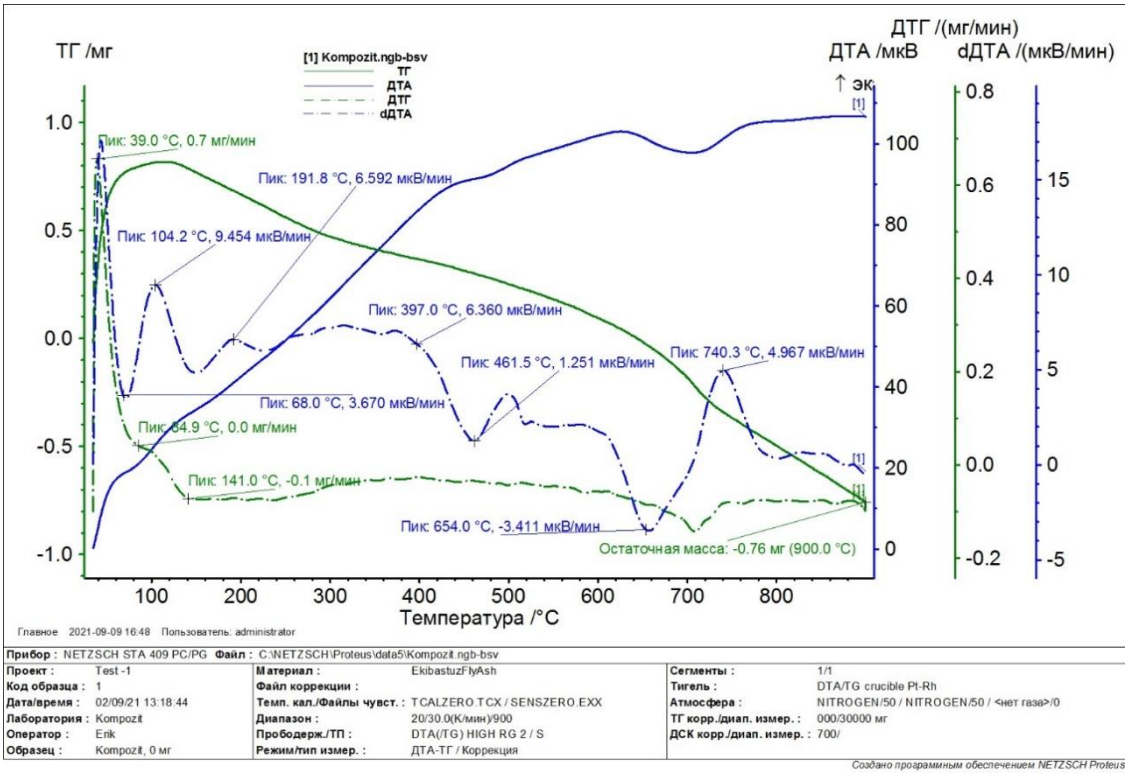
Термогравиметриялық талдау (ТГТ) – үлгінің салмағының температураға немесе уақытқа байланысты өзгерістерін өлшеу үшін қолданылатын термиялық талдау әдісі. Қоңыр көмір мен көмірдің ұшпа күлі үлгілерінің және К-Г композитінің негізгі көрсеткіштері 20-суретте берілген.



а



ә



б

Сурет 20 - Қоңыр көмір (а), ұшпа күл (ә), гумин қышқылымен байытылған ұшпа күл негізіндегі композиттің (б) термогравиметриялық (ТГТ) талдауы

ТГТ нәтижелерін талдау барысында алғашқы шың 121,1 °С кезінде -0,03%/мин, ал келесі айтарлықтай шың 390 °С кезінде -0,02%/мин байқалды. Одан кейінгі өзгеріс 438,7 °С кезінде -0,10% /мин және соңғы шың 511,0 °С

кезінде -0,03%/мин деңгейінде тіркелді. 899,5 °C температурада қалдық массасы 99,44% болды.

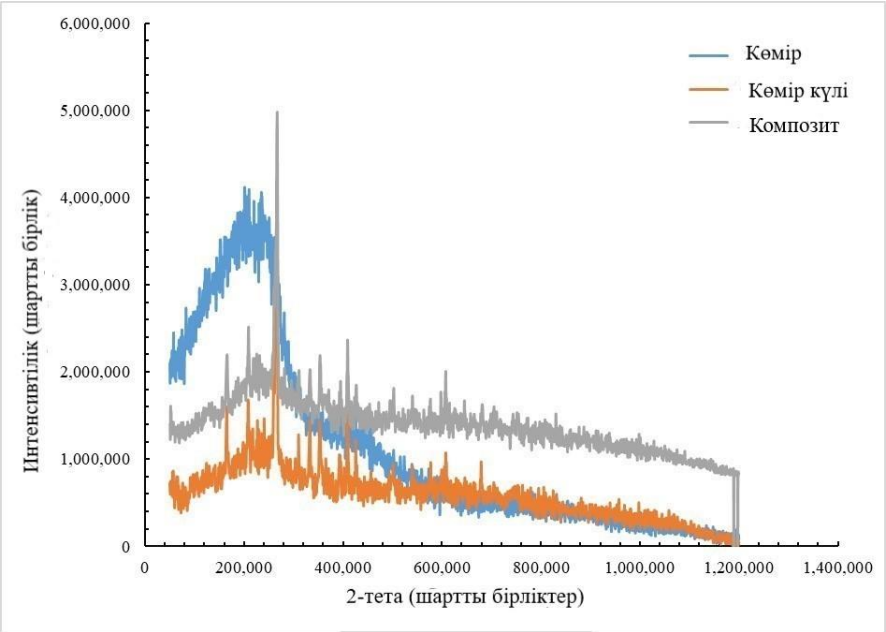
19 ә-суретте алғашқы шың 37,4 °C кезінде 0,02%, екінші шың 156,9 °C кезінде -0,00%/мин, ал соңғы шың 724,0 °C кезінде -0,00% байқалды. Көмір ұнтағының қалдық массасы 899,4 °C температурада 100,01% болды. 12с-суретте КК-ГҚ композитіндегі алғашқы шың 39 °C кезінде 0,7 мг/мин, ал келесі шың 84,9 °C кезінде 0,0 мг/мин деңгейінде тіркелді. Соңғы шың 141,0 °C кезінде -0,1 мг/мин болды. 900 °C температурада қалдық масса -0,76 мг деңгейінде болды. Бұл нәтижелер үлгідегі ұшпа заттардың болуына байланысты болуы мүмкін.

Балқу процесі кристалдану және шыныланусыз жүреді, бірақ қоңыр көмірде аздап кристалдану байқалады. 20 а - суретте үлгінің бастапқы салмағының өзгеруі температураның жоғарылауымен анық көрсетілген. Көмірдің массасы 100,00%-дан 99,4%-ға дейін өзгеріп, балқу кезінде табиғи құбылысқа сәйкес келеді. Ал ұшпа күл массасы (100,01–100,02%) эксперимент бойы өзгеріссіз қалды. Гумин қышқылында массаның өзгерісі -0,5 мг-ден 1,0 мг-ге дейін байқалды.

Термогравиметриялық талдауды жүргізу арқылы гумин қышқылымен өңделген ұшпа күл композитінің термостабильділігі мен термиялық ыдырау кезеңдерін анықтау мүмкін болды. Талдау нәтижесінде композиттің құрамындағы гумин қышқылының ыдырау температурасы мен массалық өзгеріс мөлшері анықталып, композиттің жылу тұрақтылығы жоғары екені дәлелденді. Бұл өз кезегінде топыраққа енгізілген кезде оның ұзақ әсер ететін қасиетке ие болатынын көрсетеді. Сонымен қатар, термогравиметриялық талдау композит құрамындағы органикалық және бейорганикалық компоненттердің массалық үлесін нақты бағалауға мүмкіндік берді.

3.5.3 Гумин қышқылымен байытылған ұшпа күлі негізіндегі композитінің рентгендік құрылымдық талдауы

Рентгеноқұрылымдық талдау гуминді материалдардың маңызды құрылымдық сипаттамасы болып табылатын ароматтылықты зерттеуге мүмкіндік береді. Бұл қасиет материалдың жалпы құрамындағы көміртектің қаншалықты ароматты екенін анықтауға көмектеседі. Бұл ақпарат материалдардың шығу тегін, тұрақтылығын және химиялық белсенділігін бағалау үшін пайдалы (21-сурет).



Сурет 21 - Қоңыр көмір, ұшпа күл және топырақтың композитті қоспасының үлгілерін рентгендік құрылымдық талдау

Рентгенограммаларда бірнеше айқын шыңдар анықталып, олар минералды компоненттерді — гематит (Fe_2O_3), кварц (SiO_2) және муллит ($Al_6Si_2O_3$) анықтайды. Бұл минералдар көбінесе басқа тау жыныстарының құрамында қоспа түрінде кездеседі. Көмір ұнтағында 5°-тан 30°-қа дейінгі диапазонда кең диффузды шың байқалады. Бұл ұшпа күлдің жоғары ұшпа қасиетке ие екенін көрсетеді.

Көмірдің рентгенограммасынан шамамен 0,43 нм деңгейіндегі жолақтар байқалады, ал жоғары қарқынды шыңдар көмірдегі кристалды құрылымдардың бар екенін білдіруі мүмкін. Дегенмен, қарқындылық 4-тен 1 бірлікке дейін төмендейді, бұл көмірді жағу процесінен кейін кристалды құрылымдардың азайғанын көрсетеді 0,43-0,45 нм диапазонында кең жолақтар да байқалады.

Гумин қышқылы әдетте 0,35 нм шамасында кең жолақтар көрсетеді, ал көмір ұнтағында бұл жолақтар 0,41-0,47 нм диапазонында кездеседі. 0,35 нм жолақ кейде 002 (графитті) немесе G-жолақ деп аталады және ол гумин қышқылының ядросындағы күшті конденсацияланған ароматикалық көміртектерді сипаттайды.

Керісінше, 0,41–0,47 нм жолақтары С элементінің бүйірлік тізбектерінде кездесетінін көрсетеді, бұл алифатикалық көміртектің басым екенін білдіреді, себебі ол тығыз емес құрылымда болады.

Айта кететін жайт, композитті топырақ қоспасының сәулелену қарқындылығы көмір мен ұшпа күлге қарағанда жоғары. 0,28 нм деңгейіндегі шыңдар топырақтың композиттік қоспасы мен ұшпа күлдегі кристалды құрылымдар немесе конгломераттардың бар екенін көрсетеді. Бұл кристалдар ұшпа күл құрылымындағы алюмосиликаттар болуы мүмкін, олар топырақтың композиттік қоспасында да сақталған. Шнитсер және т.б. (1991) рентгеноструктурлық талдау барысында әртүрлі көздерден алынған гумин

қышқылдарында ароматикалық топтардың және көміртектің болуын сипаттайтын ұқсас шыңдар анықтаған [274]. Ұшпа күлдің кристалдық құрылымдары Багатх Сингхтің зерттеуінде сипатталған [275], онда 0,30–0,23 нм диапазонында айқын шыңдар тіркелген. Бұл нәтижелер осы зерттеуде алынған шыңдармен сәйкес келеді.

3.5.4 Рентген-флуоресценттік талдау әдісімен гумин қышқылымен байытылған ұшпа күлі негізіндегі композитті талдау

Қоңыр көмірдің, ұшпа күлдің және гумин қышқылы қосылған композиттік топырақ қоспасының элементтік құрамын терең зерттеу үшін рентген-флуоресценттік талдау (РФТ) әдісі қолданылды. РФТ — бұл бұзылмайтын (деструктивті емес) аналитикалық әдіс, яғни үлгі құрылымын бұзбай немесе ерітпей, оның құрамындағы элементтерді тікелей анықтауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс жоғары атомдық нөмірлі элементтердің *in vivo* немесе табиғи күйінде концентрацияларын өлшеуде тиімділігін көрсеткен [276].

10-шы кестеде қоңыр көмірдің, ұшпа күлдің және топырақтың композиттік қоспасының рентгенофлуоресцентті талдау нәтижелері көрсетілген.

Кесте 10 – РФТ арқылы үлгілерді талдау (мас.%)

Үлгілер	Қоңыр көмірі	Ұшпа күлі	Композит
Na_2O	4,65±0,05	0,19±0,01	0,24±0,01
MgO	0,24±0,01	0,63±0,01	0,26±0,01
P_2O_5	0,22±0,01	0,28±0,01	0,29±0,01
K_2O	0,12±0,04	0,51±0,02	0,62±0,01
Al_2O_3	14,99±0,08	18,07±0,09	13,44±0,09
SiO_2	17,59±0,12	44,13±0,14	33,6±0,14
CaO	0,88±0,04	6,08±0,03	1,8±0,03
Fe_2O_3	58,53±0,15	4,9±0,07	4,71±0,07

РФТ ұшпа күлінің химиялық құрамын тереңірек зерттеуге мүмкіндік берді. Массалық үлесі 1%-дан асатын негізгі қосылыстар – бұл тұрақты оксидтер SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO және TiO_2. Минорлық қосылыстар арасында MgO, MnO, K_2O, SO_3, Na_2O, Cl және BaO анықталды, бұл СЭМ-ЭДС талдауының алдыңғы нәтижелерімен сәйкес келеді. Бұл деректер Ревенко А.Г. (2000) зерттеулерімен де сәйкес, ол РФТ әдісін қолданып көмір, өсімдіктер және ұшпа күлдің химиялық құрамын зерттеген. Осы зерттеу сияқты, оның нәтижелері негізгі құрамдас элементтер ретінде кремний, алюминий, темір, магний және кальций оксидтерін көрсетті [277].

Қазақстанның жылу электр станцияларындағы ұшпа күл құрамына қатысты А. Майконов (2023) зерттеулерінде негізгі элементтер ретінде Si, Al, Fe, O, Ca, Ti, Mg, S, K, және Na анықталды. Ұшпа күл микросфераларының

рентгенофазалық талдауында муллит ($Al_6Si_2O_{13}$), кварц (SiO_2) және аморфты әйнек фазаларының болуы анықталды [278].

3.5.5 Порозиметриялық алдау әдісімен гумин қышқылымен байытылған ұшпа күлі негізіндегі композиттің сипаттамасы

Порозиметриялық талдау — бұл қатты үлгілердің меншікті беткі ауданы, кеуек өлшемдері мен олардың таралуы және жалпы кеуектілікті өлшеуге арналған әдіс. Сонымен қатар, бұл әдіс металдардың белсенді беткі ауданы, дисперсиясы және кристаллит өлшемдерін бағалауға мүмкіндік береді. Ұшпа күл мен гумин қышқылры негізіндегі композиттік қоспалардың физика-химиялық сипаттамалары олардың жылу және электрлік қасиеттеріне елеулі әсер етеді. Мысалы, ұшпа күлдің жылу өткізгіштігінің төмен болуы оны жылу оқшаулағыш материал ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Кеуектілік артқан сайын жылу өткізгіштік төмендейді, себебі кеуек ішіндегі ауа жылуды нашар өткізеді [279]. Сонымен қатар, гумин қышқылдарының қосылуы топырақтың тығыздығы, меншікті салмағы және кеуектілігін жақсартатыны дәлелденген [280].

Беткі ауданды есептеу үшін Ленгмюр немесе Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) теңдеулері қолданылады. Поралардың көлемі мен өлшемдерінің таралуын есептеудің әртүрлі әдістері бар, соның ішінде БДХ (Барретт-Джойнер-Халенда әдісі), Хорват-Ковазое әдісі және ТФТ (Тығыздық функционалы теориясы) қолданылады. 11-шы кестеде БЭТ әдісімен жүргізілген порозиметриялық талдау нәтижелері көрсетілген.

Кесте 11 – БЭТ әдісімен жүргізілген порозиметриялық талдау нәтижелері

Үлгілер	Бетінің ауданы, $м^2$ / г	Кеуектің жалпы көлемі, $см^3/г$	Кеуектердің орташа мөлшері, нм
Қоңыр көмір	12,6±0,2	0,027±0,001	5,82±0,05
Ұшпа күл	12,5±0,3	0,032±0,001	2,98±0,07
Композит	14,0±0,2	0,034±0,001	2,97±0,04

11-кестеге сәйкес, гумин қышқылын ұшпа күл құрылымына енгізу орташа саңылау өлшеміне әсер етпейді, алайда бұл көрсеткіш қоңыр көмірмен салыстырғанда аз мәнге ие. Топырақтың композитті қоспасының жалпы кеуектілігі ұшпа күлге қарағанда 6,3%-ға жоғары, ал қоңыр көмірдің кеуектілігі топырақтың композитті қоспасынан 48,9%-ға жоғары. Бұл қоңыр көмірдің кристалды құрылымы үлкен беткі ауданға ие екенін көрсетеді.

Сонымен бірге, топырақтың композитті қоспасының белсенді беткі ауданы көмір мен ұшпа күлге қарағанда 12%-ға жоғары. Саңылау өлшемдеріне сәйкес, көмір мезокеуекті-макрокеуекті элемент, ал ұшпа күл мен топырақтың композитті қоспасы мезокеуекті-микрокеуекті элементтер санатына жатады.

Композиттің аз өлшемді саңылаулары мен үлкен беткі ауданы оның топырақ құрылымын жақсарту және ауылшаруашылық дақылдарының өнімділігін арттыру үшін перспективті компонент екенін көрсетеді. С. Алехайен (2017) [281] зерттеулерінде ұшпа күл негізіндегі геополимердің орташа кеуекті өлшемі 1,17 нм екені анықталған, бұл оның негізінен микропоралы материал екенін көрсетеді. Мезокеуектердің түзілуі беткі ауданды айтарлықтай ұлғайтады. Неғұрлым мезокеуектер көп болса, беткі аудан соғұрлым үлкен болады [282].

3.6 Композитті қоспаның топыраққа әсері

Көптеген ғылыми зерттеулер көрсеткендей, ұшпа күлді әртүрлі органикалық қоспалармен бірге қолдану топырақ құнарлылығын және құрылымын жақсартуда тиімді нәтиже береді. Мысалы, Жианг және т.б. зерттеуінде ұшпа күл мен анаэробты жағдайда ыдыратылған биоқалдықтарды 63,7 т/га мөлшерінен төмен деңгейде қолдану бор (B) тыңайтқышының орнын толтырып, өсімдіктер үшін уытты әсер туғызбайтыны анықталған [283]. Ал Ломбард және әріптестері жүргізген зерттеулерде ұшпа күл мен биоқалдық компостын әртүрлі мөлшерде (22,75, 45,5 және 88 т/га) енгізу топырақтағы Fe мен P элементтерінің мөлшерін арттырғаны байқалған [284]. Бұл нәтижелер органикалық заттармен байытылған ұшпа күлі қоспаларының агрохимиялық тұрғыдан пайдалы екенін көрсетеді.

Сонымен қатар, органикалық заттардың қосылуы ұшпа күлдің топырақтың физикалық-химиялық қасиеттерін жақсарту қабілетін күшейтетіні анықталған. Атап айтқанда, органикалық заттар топырақ құрылымының тұрақтылығын арттырып, ылғалды ұстау қабілетін жақсартуға және топырақтың pH деңгейін реттеу мүмкіндігін арттыруға ықпал етеді. Бұл өз кезегінде ұшпа күлдің жоғары сілтілі немесе тұзды әсерін төмендетуге көмектеседі [285, 286]. Кейбір ғалымдардың зерттеулері бойынша, ризобактериялар жүгерінің собық массасын 42%-ға, дән массасын 18%-ға, ал жалпы өнімділікті 18%-ға арттырған [287].

Бұл зерттеуде топыраққа гумин қышқылымен байытылған көмірдің ұшпа күлі негізіндегі қоспа енгізілді. Қолдану мөлшері 0,5 г/кг топырақ деңгейінде белгіленді. Бұл мөлшер алдын ала жүргізілген оңтайландыру сынақтарына және әдеби деректерге сүйене отырып таңдалды және топырақтағы органикалық және бейорганикалық құрамдардың тепе-теңдігін қамтамасыз етуге бағытталды. P, К-P, Г-P және К-Г-P нұсқалары үшін бактериялық суспензия топырақпен (1×10^8 КТБ/кг$^{-1}$) 1:50 (көлем/көлем) қатынаста біркелкі араластырылды.

3.6.1 Композитті қоспаның топырақтың физика-химиялық параметрлеріне әсері

12-кестеде зерттеуге алынған бастапқы топырақ үлгілерінің физика-химиялық қасиеттері көрсетілген. Топырақтың механикалық құрамы – лайлы

құмдақ (саздақ), органикалық заттардың мөлшері салыстырмалы түрде төмен, ал pH мәні 6,9-ға тең болды.

Кесте 12 - Топырақтың бастапқы сипаттамасы

Физикалық көрсеткіштер, %				Химиялық сипаттамалары	
Құм	Лай	Балшық	pH	Тұздар, г / кг$^{-1}$	Органикалық заттар, г / кг$^{-1}$
24,8±1,6	69,4±2,1	5,8±0,5	6,9±1,2	0,03±0,01	0,8±0,02

Жекеленген көмір компонеттері (ұшпа күл, гумин қышқылы), ризобактериялар және олардың негізіндегі композиттердің (К-Г, К-Г-Р, Г-Р, К-Р) өңдеуден кейінгі топырақтың физика-химиялық талдауы жасалды (13-кесте). Нәтижелерге сәйкес, К-Г-Р композитті қоспасын енгізу нәтижесінде өңделген топырақтың ылғал ұстап тұру қабілеті мен су өткізгіштігі артты. Б.Дж.Хантли зерттеуіне сәйкес, бұл әсер топырақ құрылымындағы микрокеуектіліктің артуымен түсіндіріледі, ол бір көлемге шаққанда ылғалды көбірек сақтауға мүмкіндік береді [288]. Өз кезегінде, кеуектіліктің, бос кеңістіктердің (void ratio) және қанығу дәрежесінің ұлғаюы топырақтың су өткізгіштік қасиеттерін жақсартуға оң әсерін тигізді [289, 290]. Алайда К-Г-Р композитті қоспасын енгізу топырақтың көлемдік тығыздығына айтарлықтай әсер етпеді. Бұл К-Г-Р материалының тығыздығы табиғи топырақтың тығыздығына жақын болғандықтан, құрылымдық өзгерістерге әкелмегендігімен түсіндіріледі [291].

Кесте 13 - Топырақ үлгілерінің физикалық қасиеттері

Үлгілер	Топырақтағы ылғалдың салмағы,%	Өткізгіштік, см / с	Көлемдік тығыздық, г/см$^{-3}$	Кеуектілік, %
Бақылау	45,3±2,4	$1,93\times10^{-5}$	1,19±0,3	47,3±1,1
К-Г-Р	54,2±2,3	$3,35\times10^{-5}$	1,05±0,1	50,2±1,6
Г	49,8±2,0	$2,75\times10^{-5}$	1,18±0,2	47,3±1,1
К	55,5±1,8	$2,41\times10^{-5}$	1,24±0,2	47,9±1,3
К-Г	51,0±2,1	$2,87\times10^{-5}$	1,08±0,1	48,1±1,5
Р	48,7±2,2	$2,68\times10^{-5}$	1,11±0,2	47,9±1,4
Г-Р	52,4±2,0	$3,12\times10^{-5}$	1,07±0,2	48,7±1,3
К-Р	49,6±2,0	$2,94\times10^{-5}$	1,09±0,2	47,9±1,2

* Сандар N = 5 топырақ үлгілері үшін орташа ± стандартты ауытқуды білдіреді.

Топырақтың табиғи құнарлылығын анықтайтын негізгі факторлардың бірі - оның құрамындағы қоректік заттар динамикасы. Бұл зерттеуде топырақтағы N, P және K мөлшерін бағалау үшін осы үш негізгі көрсеткіш пайдаланылды. Биожетімді азот деңгейі топырақ экожүйесінің дұрыс қызмет етуі үшін өте маңызды. Фосфор өсімдіктің өсуі мен дамуы үшін қажетті

макроэлемент болып табылады, ал калий өсімдік жасушаларының метаболизмдік функциялары үшін шешуші рөл атқарады [292-295]. К-Г-Р композитті қоспасы нитрат азотына айтарлықтай әсер етпегенімен, P_2O_5 мөлшерін бақылау тобына қарағанда 10%-ға**,** ал K_2O мөлшерін 23%-ға арттырды**,** бұл оның қоректік элементтермен байыту қабілетін көрсетеді. Г енгізілген топырақта NO_3^- және P_2O_5 деңгейлері өзгермегенімен, K_2O шамалы ғана (6,5%) артты. К құрамында калий мен фосфордың табиғи түрде болуы арқасында P_2O_5 – 7%**,** K_2O – 30% шамасында жоғарылады. Р негізіндегі қоспа P_2O_5 деңгейін арттырғанымен, NO_3^- пен K_2O көрсеткіштерінде айтарлықтай өзгеріс байқалмады. К-Г – күл мен гумин қышқылының үйлесімі нәтижесінде фосфор – 74 мг/кг**,** калий – 170 мг/кг, яғни екі элемент те жоғары деңгейге жетті. Г-Р – гумин қышқылы мен ризобактериялардың бірігуі P_2O_5 мен K_2O көрсеткіштерін салыстырмалы түрде арттырды. К-Р – күл мен ризобактериялардың комбинациясы арқылы P_2O_5 – 76 мг/кг**,** K_2O – 178 мг/кг, бұл К-Г-Р-мен салыстырмалы көрсеткіштер берді. Барлық комбинациялар топырақ құрамын біршама жақсартқанымен, К-Г-Р қоспасы ең жоғары тиімділікті көрсетті, әсіресе калий элементі бойынша. Бұл оның ауылшаруашылық мақсатта қолдануға перспективті екенін айқындайды.

Кесте 14 –Топырақ үлгілерінің pH-ы және қоректік элементтер құрамы негізгі қоректік заттарға әсері

Үлгілер	pH	NO_3, мг/кг$^{-1}$	P_2O_5, мг/кг$^{-1}$	K_2O, мг/кг$^{-1}$
Бақылау	6,9±0,3	5,0±0,1	70±0,	138±0,2
К-Г-Р	7,0±0,2	5,1±0,1	77±0,2	179±0,2
Г	6,8±0,2	5,1±0,2	72±0,3	147±0,4
К	6,7±0,2	5,2±0,2	75±0,2	180±0,4
К-Г	6,9±0,2	5,2±0,2	74±0,2	170±0,3
Р	7,1±0,2	5,0±0,2	73±0,3	165±0,3
Г-Р	7,0±0,2	5,2±0,2	75±0,3	172±0,4
К-Р	7,1±0,2	5,3±0,2	76±0,3	178±0,3

* Сандар N = 5 топырақ үлгілері үшін орташа ± стандартты ауытқуды

Топырақтың химиялық құрамы уытты элементтер мен ауыр металдардың болуын анықтауға мүмкіндік береді. Төменде тәжірибе басталғаннан кейін 60 күн өткен соң топырақтың химиялық құрамының нәтижелері көрсетілген (15-кесте).

Кесте 15 – Топырақтың үлгілерінің химиялық құрамы

№ п/п	Элементтік құрамы	ШРК, мг/кг	Бақылау, мг/кг	Р, мг/кг	Г, мг/кг	К, мг/кг	К-Р, мг/кг	Г-Р, мг/кг	К-Г, мг/кг	К-Г-Р, мг/кг
1	Zn	23,0	23,29±0,18	13,40±0,12	14,87±0,14	15,45±0,16	16,71±0,15	13,43±0,13	19,22±0,17	17,55±0,16
2	Cu	33,0	4,39±0,05	3,49±0,04	4,73±0,05	4,69±0,005	4,38±0,04	4,91±0,05	3,45±0,04	6,53±0,06
3	Fe	3800,0	2229,36± 15,2	2189,39± 14,8	2255,42± 15,4	2261,20± 15,6	2153,05± 14,9	2390,55± 16,1	1791,33± 12,0	3196,75± 18,4
4	Mn	1500,0	212,73±1,6	236,91±1,8	228,83±1,7	232,56±1,7	226,72±1,6	256,09±1,9	216,63±1,6	456,46±3,4
5	Ni	5-50	23,72±0,19	34,38±0,17	35,24±0,25	33,37±0,24	39,38±0,27	42,48±0,29	45,04±0,31	20,87±0,15
6	Co	1-20	17,29±0,14	17,56±0,14	19,03±0,15	12,85±0,10	13,89±0,11	12,86±0,10	14,62±0,12	16,04±0,13
7	Pb	32,0	10,19±0,08	10,54±0,09	11,24±0,10	12,97±0,10	10,44±0,09	10,48±0,09	11,52±0,07	22,02±0,07
8	Cd	0,5	0,33±0,01	0,31±0,01	0,17±0,01	0,42±0,01	0,3±0,01	0,46±0,01	0,47±0,01	0,2±0,01

Бақылау үлгісіндегі ауыр металдардың концентрациялары шекті рұқсат етілген мөлшерден аспайды. Мысалы, Zn – 23,29±0,18 мг/кг (ШРК – 23,0 мг/кг) мәнінен сәл жоғары болғанымен, бұл техникалық қателік немесе табиғи ауытқу аясында болуы ықтимал. Қалған элементтер (Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Cd) ШРК деңгейінен әлдеқайда төмен. Бұл топырақтың табиғи, ластанбаған күйде екенін көрсетеді. Р үлгісінде ауыр металдар концентрацияларының барлығы ШРК деңгейінен төмен. Ni (34,38±0,17 мг/кг) және Co (17,56±0,14 мг/кг) концентрациялары жоғары деңгейде болғанымен, олар белгіленген шекте рұқсат етілген ауқымда. Бұл үлгі тыңайтқыштар немесе басқа антропогендік әсерлер нәтижесінде элементтердің байығанын көрсетуі мүмкін. Г үлгісінде де барлық ауыр металдар ШРК нормаларынан аспаған. Co мөлшері – 19,03±0,15 мг/кг, бұл шекті мәнге өте жақын (1–20 мг/кг). Бұл өсімдіктермен немесе биологиялық белсенділікпен байланысты болуы мүмкін. Cd (0,17±0,0 мг/кг) мөлшері өте төмен, бұл топырақтың салыстырмалы түрде таза екенін көрсетеді. К үлгісінде ауыр металдар мөлшері рұқсат етілген шектерде. Cd – 0,42±0,01 мг/кг және Ni – 33,37±0,24 мг/кг мәндері жоғары көрсеткішке ие, бірақ ШРК-дан аспайды. Бұл топыраққа ауыр металдардың аздаған түсуін немесе олардың табиғи жиналуын көрсетеді. К-Р үлгісінде барлық көрсеткіштер ШРК шегінде. Ni – 39,38±0,27 мг/кг және Co – 13,89±0,11 мг/кг – салыстырмалы түрде жоғары. Бұл үлгіде ауыр металдар табиғи немесе агротехникалық іс-әрекеттер арқылы жинақталуы мүмкін. Г-Р үлгісінде Cd мөлшері 0,46±0,01 мг/кг, бұл ШРК (0,5 мг/кг) шегіне жақын, сондай-ақ Ni – 42,48±0,29 мг/кг. Мұндай жоғары көрсеткіштер аймақтық техногендік әсерлердің немесе ауыл шаруашылық әрекеттердің ықтимал нәтижесі болуы мүмкін. Бірақ ШРК-дан асу тіркелмеген. К-Қ үлгісінде де барлық көрсеткіштер рұқсат етілген деңгейде. Алайда, Ni – 45,04±0,31 мг/кг және Cd – 0,470,01 мг/кг шекті мәндерге өте жақын. Бұл жағдай аймақтың жоғары техногендік жүктемеге ұшырағанын немесе элементтердің табиғи жиналуын көрсетуі мүмкін. К-Г-Р үлгісінде барлық ауыр металдар ШРК нормасынан аспаған. Mn – 456,46±3,4 мг/кг және Cu – 6,53±3,4 мг/кг көрсеткіштері басқа үлгілермен салыстырғанда жоғары болғанымен, қауіп төндірмейді. Бұл үлгі күрделі агроэкологиялық әсерлердің нәтижесін көрсетуі мүмкін.

Барлық зерттелген топырақ үлгілеріндегі ауыр металдардың (Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Cd) концентрациялары шекті рұқсат етілген мөлшерден аспайды.

3.6.2 Композитті қоспаның топырақтың биохимиялық және функциялық параметрлеріне әсері

16-кестеде К-Г-Р композиттік қоспасымен өңделген топырақ үлгілеріндегі полифенолоксидаза мен дегидрогеназа ферменттерінің белсенділігіндегі өзгерістер келтірілген. Оксидоредуктаза топырақтағы органикалық көміртек пен белсенді органикалық көміртек мөлшерін реттейтін

маңызды ферменттер болып табылады, ал полифенолоксидаза топырақ субстраттарының тотығу-тотықсыздану түрленулеріне қатысып, көміртектің биогеохимиялық айналымында маңызды рөл атқарады [296]. Датта және т.б. зерттеуінде бұл ферменттің белсенділігі органикалық заттардың ыдырауы мен гумус түзілу процесімен тікелей байланысты екені атап өтілген [297]. Ал дегидрогеназа белсенділігі топырақтағы микробиологиялық тотығу-тотықсыздану жүйелерінің көрсеткіші ретінде қарастырылады және топырақтағы микроорганизмдердің жалпы белсенділігін сипаттайды [298].

Біздің тәжірибелерде К-Г-Р топырақтың композиттік қоспасы қосылғаннан кейін 60 күн өткен соң екі ферменттің де белсенділігі айтарлықтай артқаны байқалды. Бұл құбылыс, ең алдымен, қоспа құрамындағы еріген органикалық заттардың артуымен түсіндіріледі, ол өз кезегінде топырақ микрофлорасының әртүрлілігі мен санының ұлғаюына және ферменттік белсенділіктің күшеюіне алып келеді.

Кесте 16 – Топырақ үлгілеріндегі ферментативті белсенділік

Топырақ	Полифенолоксидаза, мг пурпурогаллин (2 сағат) /г топырақ		Дегидрогеназа, мкг TPF г (24 сағ)	
	дейін	кейін	дейін	кейін
Бақылау	31,1±0,5	32,3±0,2	17,3±0,6	16,2±0,8
К-Г-Р	31,5±0,6	38,9±0,4	17,6±0,3	28,1±0,7
Г-Р	31,2±0,4	36,2±0,5	17,4±0,5	25,7±0,6
К-Р	31,3±0,3	35,8±0,4	17,5±0,4	24,8±0,5
К	31,0±0,3	34,5±0,3	17,2±0,5	22,1±0,6
Р	31,1±0,4	33,9±0,3	17,3±0,3	21,0±0,5
Г	31,2±0,3	34,8±0,4	17,3±0,4	23,5±0,4
К-Г	31,3±0,4	36,7±0,4	17,4±0,3	26,2±0,5

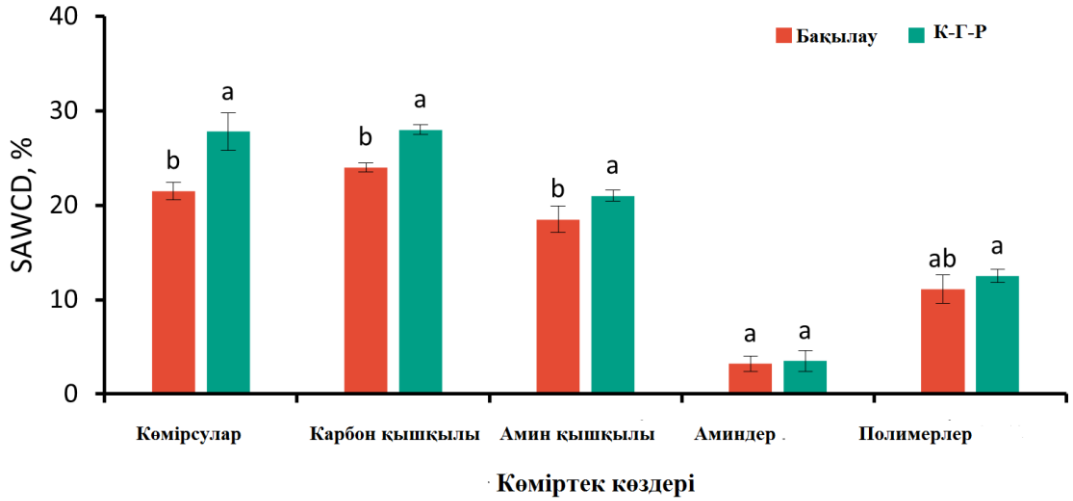
* Сандар N = 5 топырақ үлгілері үшін орташа ± стандартты ауытқуды білдіреді.

Оксидоредуктазаның белсенділік деңгейлері топырақтағы органикалық көміртектің мөлшеріне және оның белсенді формасына әсер ететін маңызды факторлар болып табылады. К-Г-Р топырақтың композиттік қоспасын енгізу нәтижесінде ферментативті белсенділік 60 күннен кейін айтарлықтай артты. Бұл К-Г-Р композиттік қоспа әсерінен топырақтағы еріген органикалық заттардың көбеюімен түсіндіріледі, ол өз кезегінде топырақ микроорганизмдерінің санын және әртүрлілігін арттырып, ферменттердің белсенділігін күшейтті.

Полифенолоксидаза топырақ субстраттарында түрлі тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысып, көміртек айналымында маңызды рөл атқарады [299]. Датта мәліметінде полифенолоксидаза белсенділігі негізінен топырақтағы органикалық заттардың ыдырауы мен гумификациясына жауап береді [297]. Ал дегидрогеназа белсенділігі топырақтың микробиологиялық

тотығу-тотықсыздану жүйесін көрсетеді және топырақтағы микробтық белсенділікті бағалау үшін қолданылады [300-303]. Олар көмірдің ұшпа күлі мен гумин қышқылын қосудың топырақтағы микробтық биомасса мен ферментативті белсенділікке айтарлықтай әсер ететінін көрсетті.

Топырақ ферменттік белсенділігінің негізгі физиологиялық қасиеттерімен өзара байланысын зерттеу де қызықты болды. Осы мақсатта К-Г-Р композиттік қоспамен өңделген топырақтағы микроорганизмдердің әртүрлі көміртек көздерін пайдалану қабілетін сандық тұрғыда бағалау үшін EcoPlate™ әдісімен топырақтың қауымдастық деңгейіндегі физиологиялық профилін (CLPP) қолдандық. Субстраттарды пайдалану үлгілерін анықтау және салыстыру үшін орташаланған ұңғымалық түстің дамуы (SAWCD) көрсеткіші пайдаланылды (22-сурет).



Сурет 22 - Көміртек көздерін пайдалану деңгейі — SAWCD көрсеткішінің пайызымен берілген, топыраққа қоспа енгізілген және енгізілмеген үлгілерде 60 күннен кейінгі мәндері.

EcoPlate™ табақшасы көмірсулар, карбон қышқылдары, амин қышқылдары, аминдер және полимерлер сияқты бес негізгі биохимиялық категорияны қамтиды. 60 күн өткен соң К-Г-Р топырақтың композиттік қоспасы барлық көміртек көздерін пайдалану деңгейін арттырды. Бұл көміртек қосылыстарын ыдырата алатын топырақ микроорганизмдерінің физиологиялық топтарының көбеюі К-Г-Р композиттік қоспа құрамында макро- және микроэлементтердің жоғары болуына байланысты болуы мүмкін.

Функционалдық әртүрлілік Шэннон индексі, байлығы (R) және біркелкілік (E) көрсеткіштерімен бағаланды (17-кесте).

Шэннон индексі — микробтық қауымдастықтың функционалдық әртүрлілігін сипаттайды (әртүрлі метаболикалық белсенділіктер мен ресурстарды қолдану деңгейі). Индекс жоғарылаған сайын микробтардың метаболикалық функциялары әртүрлі болады.

Қанықтылық немесе байлық (R) — белгілі бір ортада пайда болған функционалдық топтардың саны. Бұл көрсеткіш микробтардың әртүрлі субстраттарды пайдалану қабілетін көрсетеді.

Біркелкілік (E) — барлық функционалдық топтардың пайдаланылған ресурстарға теңдей үлес қосуын сипаттайды. Яғни қауымдастықтағы тепе-теңдік.

К-Г-Р қолдану 60 күннен кейін Шэннон индексі және Е мәндерінің артуын ынталандырды, бұл топырақтағы микроб қауымдастықтарының функционалдық әртүрлілігі К-Г-Р өңдеумен оң корреляцияда екенін көрсетті.

Кесте 17 – Топырақ үлгілерінің физиологиялық әртүрлілік индексі

Топырақ үлгілері	Шэннон	Шэннон байлығы (R)	Шэннон біркелкілігі (E)
Бақылау	2,9 ± 0,01	34 ± 0,2	0,91 ± 0,03
К	3,0 ± 0,02	33 ± 0,3	0,94 ± 0,02
Г	3,1 ± 0,01	35 ± 0,2	0,95 ± 0,01
Р	3,0 ± 0,02	32 ± 0,3	0,92 ± 0,02
К-Г	3,1 ± 0,01	35 ± 0,2	0,96 ± 0,01
К-Р	3,1 ± 0,02	34 ± 0,3	0,95 ± 0,02
Г-Р	3,0 ± 0,02	33 ± 0,3	0,94 ± 0,02
К-Г-Р	3,4 ± 0,01	36 ± 0,2	0,99 ± 0,01

*Сандар — әр топырақ үлгісінің (n = 5) орташа мәні ± стандартты ауытқуы.

3.6.3 Композитті қоспаның топырақтың микробтық қауымдастық құрылымына әсері

Топырақтағы микробтық қауымдастық құрылымы топырақтың саулығын сақтау, қоректік заттардың айналымын қамтамасыз ету және экологиялық тепе-теңдікті тұрақтандыруда маңызды рөл атқарады. Микроорганизмдер көптеген биохимиялық процестерге қатысады, ал олардың құрамы мен белсенділігі топырақтың физика-химиялық қасиеттерінің өзгеруіне сезімтал [304]. Сондықтан микробтық қауымдастықтың құрылымы мен алуан түрлілігі топырақ құнарлылығы мен экожүйе тұрақтылығының биоиндикаторы ретінде кеңінен қолданылады [305].

Зерттеу барысында барлығы 204 түрлі операциялық таксономиялық бірлік (ОТБ) анықталды (18-кесте), бұл микробтық әртүрліліктің жоғары деңгейін көрсетті. К-Г-Р композиттік қоспа енгізілген топырақ үлгілерінде түрлік байлықты сипаттайтын ACE және Chao1 индекстері бақылаумен салыстырғанда едәуір жоғары болды, бұл сирек кездесетін таксондардың көбеюін немесе белсенділігінің артуын көрсетеді.

Кесте 18 –Топырақ микробиотасының таксономикалық әртүрлілігі

Үлгілері	ОТБ	ACE	Chao1	Шэннон Индексі	Симпсона Индексі
Бақылау	91	99	99	0,853014	0,489366
К-Г-Р	113	125	125	1,37586	0,355059
К	98	107	106	1,012450	0,432780
Г	102	110	111	1,128540	0,410305
Р	105	115	114	1,248730	0,39840
К-Р	108	118	119	1,295670	0,370120
Г-Р	110	122	121	1,332500	0,362540
К-Г	106	117	116	1,200860	03,89670

*Сандар — әр топырақ үлгісінің (n = 5) орташа мәні ± стандартты ауытқуы.

ОТБ (операционалды таксономиялық бірліктер) саны К-Г-Р өңделген үлгіде 113 болып, бақылауға қарағанда едәуір жоғары (91), бұл микробтық түрлердің артуын білдіреді.

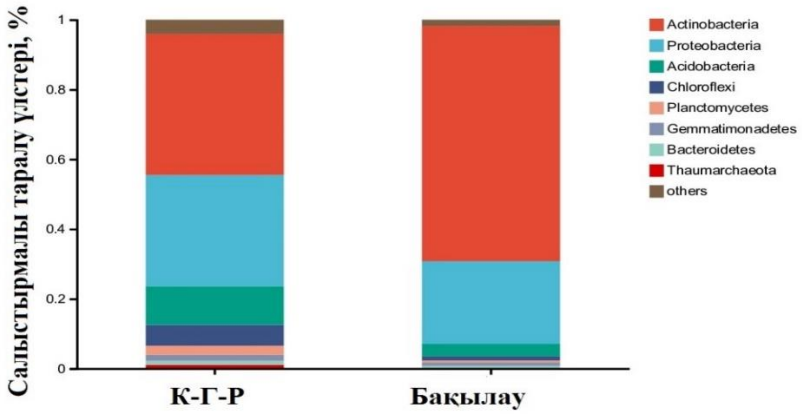
ACE және Chao1 — микробтардың болжамды байлығын көрсететін индекстер — К-Г-Р үлгісінде 125-ке жетіп, бақылаудан (99) әлдеқайда жоғары екенін көрсетті.

Шэннон индексі (түрлік әртүрліліктің көрсеткіші) бақылау нұсқасында 0,85, ал К-Г-Р-да 1,38-ге дейін көтерілген. Бұл микроб қауымдастығының күрделілігі мен функционалдық әртүрлілігінің артқанын білдіреді.

Симпсон индексінің төмендеуі (0,489 → 0,355) — түрлердің таралуының біркелкілігі артқанын көрсетеді. Яғни, микробтық қауымдастықта жекелеген түрлердің басым болуы азайған.

К-Г-Р композиттік қоспасын енгізу топырақтағы микробтық қауымдастықтардың альфа-әртүрлілігін едәуір арттырды. Түрлік байлық (ОТБ, ACE, Chao1), сондай-ақ экологиялық тепе-теңдік (Шэннон, Симпсон) көрсеткіштері бойынша бұл қоспа микробтардың сандық және сапалық құрамын оң өзгеріске ұшыратқаны анықталды. Бұл микробтық белсенділіктің артуы топырақтың экожүйелік қызметтерін, оның ішінде қоректік заттардың айналымы мен құрылымының тұрақтылығын жақсартуға ықпал етуі мүмкін.

Бактериялардың негізгі типтері мен кластарының өзгерістері 23-суретте көрсетілген. Үш топырақ үлгісінде де ең басым бактерия типтері — *Actinobacteria, Proteobacteria* және *Acidobacteria* болып табылады. Алайда, олардың салыстырмалы үлесі айтарлықтай ерекшеленеді, бұл топыраққа енгізілген Г-К-Р композиттік қоспасының бактериялық қауымдастықтың құрамына елеулі әсер еткенін көрсетеді.



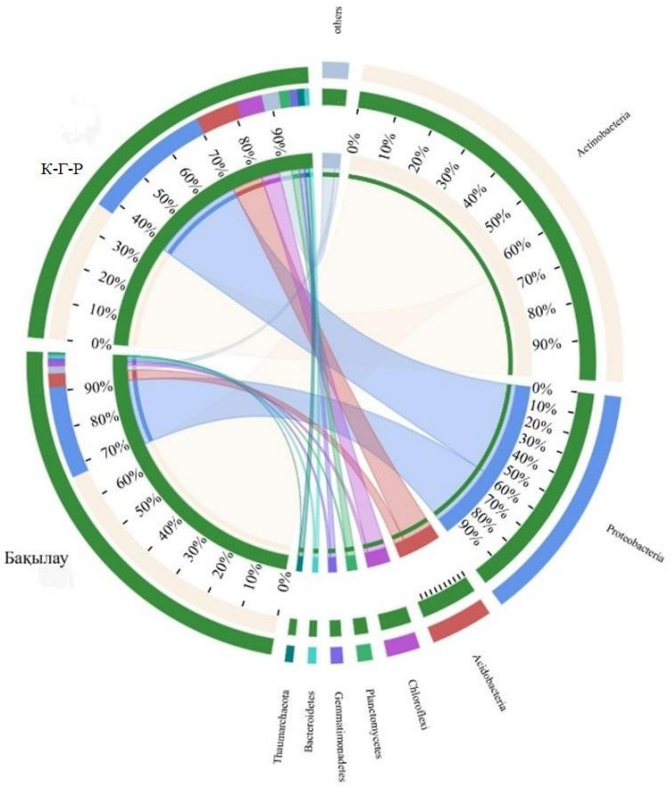
Сурет 23 - К-Г-Р композиттік қоспаны енгізілген (өңделген) және енгізілмеген (бақылау) топырақтағы негізгі бактерия типтерінің салыстырмалы үлесі

Мысалы, *Actinobacteria*-ның мөлшері өңделген топырақта 40,46% болған, бұл көрсеткіш өңделмеген топыраққа қарағанда 1,66 есе төмен. Керісінше, *Proteobacteria* өңделген топырақта 31,88%-ды құрап, өңделмеген топырақтағы 23,69%-бен салыстырғанда жоғары болған. Сонымен қатар, *Acidobacteria*-ның үлесі өңделген топырақта 11,04%-ды құрап, бұл көрсеткіш өңделмеген топырақпен салыстырғанда 3,07 есе жоғары екені анықталды.

Шуттер және т.б. зерттеулері *Proteobacteria* мен *Acidobacteria* көмір күлімен өңделген топырақтарда айтарлықтай көп кездесетінін және бұл топырақ сапасын, әсіресе экологиялық тұрғыдан бұзылған аймақтарда, жақсартуға ықпал ететінін көрсеткен [306, 307]. *Acidobacteria* биогеохимиялық циклдерді реттеуде, биополимерлерді ыдыратуда, экзополисахаридтер бөлуде және өсімдіктердің өсуін ынталандыруда маңызды рөл атқаратыны белгілі [308]. Соңғы зерттеулерде Банерджи және әріптестері *Acidobacteria* түрлерін топырақтағы органикалық заттардың ыдырауы мен денитрификация процесінде негізгі рөл атқаратын «тірек бактериялық таксондар» деп атаған, бұл өз кезегінде көміртек тұрақтылығын арттырады [309,310].

К-Г-Р топырақтың композиттік қоспасы басқа бактерия топтарының да сандық құрамына әсер етті. *Chloroflex*і және *Gemmatimonadetes* топтарының үлесі өңделген топырақта сәйкесінше 6,01% және 1,67%-ға өсті. Бұл топтар көбінесе лабораториялық экожүйелермен және өнеркәсіптік қалдықтарды тазарту жүйелерімен байланысты [311,312]. Тұқым деңгейінде өңделген топырақта *Acidobacteria, Actinomycetia, Chloroflexi* және *Betaproteobacteria* тектерінің анықталмаған түрлері басым болды (24 сурет). Алайда бақылау тобының топырағында да *Actinomycetia* және *Actinobacteria* класына жататын кейбір анықталмаған таксондар басым болды. *Acidobacteria* мен *Chloroflexi* тектерінің экологиялық рөлін тереңірек түсіну үшін молекулалық және экологиялық зерттеулер қажет.

Актиномицеттер қоршаған ортадағы зат алмасуды реттеуде және топырақтың биотикалық тепе-теңдігін қалпына келтіруде маңызды рөл атқарады. Лумактуд және әріптестері көрсеткендей, топырақта бетапротеобактериялар жақсы желдетілген жағдайда басым болады, бұл топырақ инфильтрациялық жүйелерін жобалау және басқару үшін маңызды [313].



Сурет 24 – Циркос графигі топырақ үлгілеріндегі бактерия туыстарының үлесін көрсетеді. Сыртқы шеңбердегі жолақтардың ұзындығы әрбір үлгідегі тектердің пайыздық мөлшерін көрсетеді.

К-Г-Р топырақтың композиттік қоспасымен өңдеуі *Nocardioides, Blastococcus, Sphingomonas, Pseudonocardia, Pseudomonas, Solirubrobacter* және *Streptomyces* сияқты белгілі бактерия туыстарының санын арттырды. Бұрынғы зерттеулер бұл тектердің әртүрлі органикалық қосылыстарды ыдырату қабілетін көрсеткен. *Nocardioides* күрделі қосылыстарды (алкандар, пиридиндер және фенолдар) химиялық және ферментативті жолмен өзгертеді [314]. *Sphingomonas* биоремедиация процесінде маңызды рөл атқарады, ал *Pseudonocardia* – антибиотиктерді синтездеуге және топырақтағы патогендерге қарсы күреске қатысатын айқын биологиялық белсенділікке ие микроорганизм. Сонымен қатар, *Pseudomonas, Solirubrobacter* және *Streptomyces* топырақтың тұрақтылығы мен органикалық егіншілікпен тікелей байланысты. *Blastococcus* тегі эндемиялық деп есептелгенімен, олардың К-Г-Р композиттік қоспа өңделген топырақта көптеп кездесуі олардың бейімделу механизмдерін зерттеуге түрткі болып отыр. Жоғары өнімді анықтау протеомикасын қолдана отырып, Шафер 2016) тастармен байланысты

тұқымның экологиялық таралуын растады [315]. Жалпы, К-Г-Р композиттік қоспа енгізілген топырақтағы бактериялық таксондардың жоғары салыстырмалы саны оның қайта өңделген жерлердегі бактериялық қауымдастықты қалпына келтіру үшін тиімді әдіс болуы мүмкін екенін көрсетеді.

3.7 Композитті қоспаның картоп өсімдігіне әсерін зерттеу

Тәжірибе жылыжай жағдайында бақыланатын климаттық ортада жүргізілді. Картоптың Жанайсан сорты (*Solanum tuberosum* cvs. Janaysan) таңдалды, ол Қазақстан Республикасында 2003 жылы аудандастырылған және кеңінен қолданылады.

3.7.1 Композитті қоспаның картоптың фенологиялық көрсеткіштеріне әсері

25 суретте топырақтың композиттік қоспасының картоп дақылына сатылы әсері көрсетілген.



а ә б в



а ә б в

Сурет 25 – Жоғары суретте бақылау үлгілерінде (а-отырғызған уақыт,ә-алғашқы өскіндердің пайда болуы,б-гүлдеуі,в-картоп өсімдігінің пісіп-жетілуі) және төменгі суретте композит қосылған топырақ үлгілерінде (а-отырғызған уақыт,ә-алғашқы өскіндердің пайда болуы,б-гүлдеуі,в-картоп өсімдігінің пісіп-жетілуі) картопты отырғызу және өсіру сатылары

Отырғызу (а). Бақылауда қарапайым өну жылдамдығы көрінеді және орташа нәтижелі болды. К-Г-Р қоспасымен өңделген топырақ гумин қышқылы әсерінен тезірек өну байқалды (20-30%-ға жылдам). Топырақтан ылғал мен минералдарды жақсы сіңірді.

Алғашқы өскіндер (ә). Картопты өсімдігінде алғашқы өскін 15 күннен кейін бақыланды. Бақылауда қалыпты, бірақ әлсіз өскіндер шықты. К-Г-Р қоспасымен өңделген топырақта мықты сабақтар (биіктігі 15-20% артық) өсіп шықты. Тамыр жүйесінің жақсы дамығаны байқалды.

Гүлдеу (б). Картоп өсімдігінің гүлдеуі 40 күннен басталды. Бақылауда гүл саны орташа болды. Ал, К-Г-Р қоспасымен өңделген топырақта гүлдер саны артық болды (25-30% артық). Фосфордың жақсы сіңуі гүлдерге қуат береді.

Жеміс қалыптасуы (в) бақылауда 60 күннен кейін байқалды. Мұнда картоптың көлемі орташа болды. К-Г-Р қоспасымен өңделген топырақта картоп массасы үлкен және біркелкі екені байқалды (салмағы 8,16% артық).

Кесте 19 – Картоп өсімдіктеріне жүргізілген фенологиялық бақылаулар

Нұсқалар	Жер бетіне өніп шыққан күні		Бүршік ату күні		Гүлдеуі		Пәлектің қурауы	
	Жеке	Жалпы	Жеке	Жалпы	Жеке	Жалпы	Жеке	Жалпы ш.к
Бақылау	11,3±2,7	16,7±7,1	12,3±6,3	19,7±5,2	19±7,0	12,7±5,4	25,3±0,3	28,3±0,9
Г	23,7±1,8	24,7±5,3	21,7±3,5	25,0±4,5	11,3±5,3	13,0±5,0	23,7±1,9	27,7±1,3
К	17,3±2,2	24,0±1,0	13,7±0,3	16,0±7,6	11,3±5,3	10,0±2,3	25,0±0,0	27,0±1,0
Р	20,7±4,8	14,3±4,9	18,7±2,7	26,3±2,7	16,3±5,3	15,3±7,4	24,0±1,7	27,7±2,3
К-Г	13,0±1,0	16,7±3,3	10,3±2,6	14,3±1,5	20,0±0,6	22,7±0,9	18,0±1,7	24,7±0,3
К-Р	16,3±1,3	19,7±7,1	22,7±3,9	24,7±4,4	9,3±5,5	11,7±5,1	23,3±0,9	26,3±0,9
Г-Р	14,3±0,3	21,3±0,3	17,0±4,0	21,3±2,9	8,7±6,2	13,3±7,3	21,3±0,9	24,7±0,3
К-Г-Р	15,3±1,2	24,0±1,5	19,3±3,8	22,7±4,5	9,0±5,5	12,0±5,5	21,7±1,5	24,3±0,6

20 кестеде әр түрлі композитті қоспалармен өңделген нұсқаларда өсімдіктің сабақ ұзындығы, сабақ саны, қосымша сабақтар және жапырақ саны көрсетілген. Нәтижелер өсімдіктің морфологиясының өңделген топырақ құрамына сезімтал екенін көрсетті.

Кесте 20 – Картоптың фенологиялық өсу көрсеткіштері

Тәжірибе нұсқасы	Сабақтың ұзын-дығы, см	Сабақ-тарының саны, дана	Қосымша сабақтар саны, бірлік	Сабақтағы жапырақ-тар саны, дана	Өсімдіктегі жапырақ-тардың жалпы саны, дана
Бақылау	32,7±5,04	1±0,01	11±1,0	18±3,5	93±18,7
К	34±1,0	1±0,04	10±0,6	12±0,6	86±11,5
Г	40±1,0	1±0,01	11±1,0	19±5,7	82±8,7
К-Г	39±1,16	1±0,05	10,3±0,3	19±2,96	85±10,14
Р	34±6,03	1±0,03	10,7±1,7	15±2,3	97±14,8
Г-Р	36,7±0,7	1±0,02	12,7±1,8	19±2,7	84±11,5
К-Р	42±6,1	1±0,01	13±2,1	13±1,8	94±8,7
К-Г-Р	38,7±2,2	1±0,02	11±0,03	19±1,9	112±19,8

К-Г-Р негізінде топырақтың композиттік қоспасын қосу өсімдіктің биіктігін және сабақ санын арттырды. Мысалы, Г және К-Р нұсқаларында өсімдіктің биіктігі бақылау топтарына қарағанда 22,3% және 28,4%-ға өсті. К-Р және К-Г-Р негізінде топырақтың композиттік қоспасында бұл көрсеткіш 19,2% және 18,4%-ға артты. Сабақ саны мен жапырақ: барлық нұсқаларда сабақ саны бір дана болып, айырмашылық байқалмады. Алайда қосымша сабақтар саны ең көп К-Р нұсқасында тіркелді (13 дана), бұл бақылауға (11 дана) қарағанда 18%-ға көп. Жапырақ саны жағынан айтарлықтай өзгерістер байқалмады, бірақ К-Г-Р нұсқасында жалпы жапырақ саны ең жоғары болды — 112 дана, бұл өсімдіктің жапырақтық массасының жақсы дамығанын көрсетеді.

Нәтижелер көрсеткендей, К-Р, Г, және К-Г-Р топырақ қоспалары картоп өсімдігінің сабақ биіктігінің артуына оң әсер етті. Бұл — өсімдіктің вегетативтік дамуының белсенділігін көрсетеді. Жапырақ саны мен қосымша сабақтар көрсеткіштері де белгілі бір деңгейде жақсарғанымен, сабақ саны өзгерген жоқ. Осылайша, К-Г-Р композитті қоспасы өсімдіктің биомассасын арттыруда перспективті компонент ретінде ұсынылады.

3.7.2 Композитті қоспаның картоп түйнегінің элементтік және биохимиялық құрамына әсері

Картоп түйнектеріне жүргізілген элементтік талдау барлық тәжірибелік нұсқаларда темір мөлшерінің 20 есе артқанын көрсетті. Алайда мырыш, қалайы және мыс мөлшері өзгеріссіз қалды (21 -кесте).

Кесте 21 – Картоп түйнектерінің элементтік құрамы мен ақуыз мөлшері

Нұсқалар	Ылғал, %		Ақуыз, %		Zn		Cu		Fe	Mn
	Нақты нәтижелер	ШРК, артық емес	Нақты нәтижелер	ШРК, артық емес	Нақты нәтижелер	ШРК, артық емес	Нақты нәтижелер	ШРК, артық емес		
Бақылау	73,33±2,20	76	4,23±0,10	1,9	6.91±0,35	10,0	1,68±0,08	5,0	0,47±0,02	1,64±0,08
Г	75,17±2,25	76	5.61±0,10	1,9	5,53±0,28	10,0	1,510±0,08	5,0	7,89±0,36	2,36±0,12
К	75,88±2,28	76	3.9±0,10	1,9	3,75±0,27	10.0	1,540±0,08	5,0	14,08±0,70	1,97±0,10
Р	73,44±2,20	76	5,74±0,10	1,9	6,78±0,34	10,0	1,380±0,07	5,0	11,11±0,56	1,93±0,10
К-Г	71,24±2,14	76	5,83±0,10	1,9	12,14±0,48	10,0	1,110±0,17	5,0	15,17±0,47	3,15±0,09
К-Р	68,48±2,05	76	5,15±0,10	1,9	9,59±0,44	10,0	3,42±0,14	5,0	9,49±0,47	1,83±0,10
Г-Р	73,80±2,21	76	4,01±0,10	1,9	8,77±0,44	10,0	2,85±0,14	5,0	9,32±0,47	2,04±0,10
К-Г-Р	74,05±2,22	76	5,56±0,10	1,9	6,74±0,34	10,0	2,03±0,10	5,0	14,16±0,71	2,53±0,13

Композитті қоспалардың картоп түйнектерінің сапалық құрамына әсерін анықтау мақсатында түйнектердегі ылғалдылық, ақуыз мөлшері және микроэлементтердің (Zn, Cu, Fe, Mn) концентрациясы талданды (21-кесте). Зерттеу нәтижелері барлық тәжірибелік нұсқаларда бақылау тобымен салыстырғанда қоректік және минералдық құрамда өзгерістер бар екенін көрсетті. Барлық үлгілерде ылғалдылық деңгейі 76%-дан аспады, бұл картоптың сақтау және технологиялық өңдеу талаптарына сай келетінін білдіреді. Ең төмен ылғалдылық К-Р нұсқасында тіркеліп (68,48%), бұл түйнектің тығызырақ құрылымын білдіруі мүмкін.

Бақылау тобындағы ақуыз мөлшері 4,23% болғанымен, тәжірибелік нұсқаларда бұл көрсеткіш едәуір жоғары болды. Ең жоғары мәндер К-Г (5,83%), Р (5,74%) және К-Г-Р (5,56%) нұсқаларында анықталды. Барлық үлгілерде ақуыз мөлшері шартты рұқсат етілген шек – 1,9%-дан бірнеше есе жоғары болды, бұл композитті қоспалардың картоптың тағамдық құндылығын арттыратынын көрсетеді.

Zn мөлшері барлық үлгілерде рұқсат етілген деңгейден (10,0 мг/кг) аспаған, тек К-Г нұсқасында ғана 12,14 мг/кг көрсеткішпен ШРК-дан асып кеткен. Cu мөлшері 1,11–3,42 мг/кг аралығында өзгеріп, барлық үлгілерде 5,0 мг/кг ШРК шегінде болды. Fe және Mn – бұл элементтер үшін нақты ШРК көрсетілмесе де, олардың жоғары мөлшері (Fe – 14,16 мг/кг дейін, Mn – 3,15 мг/кг дейін) картоптың минералдық құндылығының артқанын білдіреді. К-Г және К-Г-Р үлгілері Fe және Mn бойынша ең жоғары нәтижелер көрсетті.

Жүргізілген зерттеу нәтижелері композитті қоспалардың (әсіресе К-Г және К-Г-Р нұсқалары) картоп түйнектерінің тағамдық және минералдық құрамына оң әсер еткенін көрсетті. Ақуыз мөлшерінің жоғарылауы картоптың қоректік құндылығын арттырса, Fe және Mn элементтерінің концентрациясының өсуі оның функционалдық қасиеттерін жақсартады. Алайда кейбір микроэлементтердің (мысалы, Zn) рұқсат етілген шегінен асу ықтималдығын ескере отырып, бұл компоненттердің дозасын оңтайландыру қажет. Жалпы алғанда, гумин қышқылы, ұшпа күл және ризобактерия негізіндегі композитті қоспалар картоптың сапалық көрсеткіштерін жақсартуға перспективті тәсіл ретінде қарастырылады.

Картоп құрамында крахмалға бай тарихи тағамдардың бірі болып табылады [316]. Ол С витамині, В6 витамині, калий, фолий қышқылы, темір сияқты микроэлементтердің маңызды көзі және талшықтың мөлшерін қамтамасыз етеді. Өңделген және бақылау нұсқаларының түйнектеріне биохимиялық талдау нәтижелері 22-ші кестеде берілген.

Кесте 22– Картоп түйнектерінің биохимиялық талдау нәтижелері

№	Тәжірибе нұсқалары	Крахмал, %	С дәрумені, мг/% (МС 24556-89)	Редуцир-леуші қанттар, % (МС 8756.13-87)	Жалпы қант,% (МС 8756.13-87)	Нитраттар (NO^3), мг/кг (шекті норма 250)
1	Бақылау	16,55±2,6	13,75±1,8	0,010±0,8	0,51±0,3	220±5,7
2	Г	17,02±1,8	15,00±2,2	0,015±0,7	0,42±0,5	216±6,8
3	К	17,50±2,1	16,25±1,3	0,25±0,3	0,93±0,1	183±3,7
4	Р	17,02±2,3	14,0±2,0	0,05±0,6	0,40±0,2	208±9,1
5	К-Г	19,20±1,2	8,00±1,2	0,05±0,1	0,51±0,3	156±5,3
6	К-Г-Р	16,65±2,3	16,25±2,0	0,013±0,2	0,51±0,3	210±4,2
7	К-Р	17,21±1,4	7,00±1,4	0,08±0,1	0,34±0,2	175±4,9
8	Г-Р	16,71±2,1	11,50±2,1	0,38±0,2	1,61±0,2	192±5,3

* МС – Мемлекеттік стандарт

Кесте 22-де композиттік қоспалардың картоп түйнектерінің химиялық құрамына әсері көрсетілген. Зерттеу барысында крахмал, С дәрумені (аскорбин қышқылы), редуцирлеуші қанттар, жалпы қант және нитраттардың мөлшері анықталды. Нәтижелер тиісті мемлекеттік стандарттарға (МемСТ 24556-89 және МемСТ 8756.13-87) сүйене отырып бағаланды.

Крахмал мөлшері барлық тәжірибе нұсқаларында салыстырмалы түрде жоғары болды. Ең жоғары крахмал мөлшері Г-К (19,2%) нұсқасында тіркелді, бұл бақылауға қарағанда 2,65%-ға артық. Бұл көрсеткіш К және Р нұсқаларында да біршама жоғары болды (17,5% және 17,02%).

С дәруменінің мөлшері Г-К-Р (16,25 мг/%) және К (16,25 мг/%) нұсқаларында жоғары деңгейде анықталды. Бұл өсімдіктерде метаболикалық белсенділіктің жоғарылауымен түсіндірілуі мүмкін. Ең төмен көрсеткіш К-Р (7,00 мг/%) және Г-К (8,00 мг/%) нұсқаларында тіркелді (егер бұл статистикалық тұрғыда маңызды болса, көрсеткішке екі жұлдызша қосылған).

Редуцирлеуші қанттар көбінесе аз мөлшерде кездесіп, орта есеппен 0,01–0,25% аралығында өзгерді. Ең жоғары көрсеткіш Г-Р нұсқасында (0,38%) байқалды. Бұл картоп түйнектерінің физиологиялық жетілу ерекшеліктерімен байланысты болуы мүмкін.

Жалпы қант мөлшері бойынша елеулі айырмашылықтар байқалды. Г-Р нұсқасында ең жоғары көрсеткіш (1,61%) тіркелді, бұл басқа нұсқаларға қарағанда айтарлықтай жоғары.

Нитраттар концентрациясы барлық нұсқаларда өлшеніп, бақылаудағы көрсеткіш (220 мг/кг) рұқсат етілген шекте (250 мг/кг) болды. Композит қосылған нұсқада 210 мг/кг) рұқсат етілген шекте (250 мг/кг) болды. Жүргізілген зерттеу нәтижелері композиттік қоспалардың картоптың химиялық құрамына күрделі әсер ететінін көрсетті. Г-К және К-Г-Р нұсқалары крахмал мен С дәруменінің мөлшерін оңтайлы арттырса, Г-Р нұсқасы қант

мөлшері бойынша жоғары нәтиже көрсетті. Жалпы алғанда, композитті қоспалар картоп сапасын жақсарта алатын әлеуетке ие, бірақ олардың қауіпсіздік деңгейі бақылауда болуы тиіс.

3.7.3 Композитті қоспаның картоп түйнегінің өнімділігіне әсері

Өңделген және өңделмеген топырақта өсірілген картоп түйнектерінің тағамдық қасиеттері жалпы түйнек саны мен массасы бойынша нәтижелер 23-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 23 – Картоп түйнектерінің өнімділік көрсеткіштері

Тәжірибе нұсқалары	Түйнектердің жалпы саны, дана	Түйнектің массасы 1 өсімдік, см	Түйнектердің жалпы массасы, г
Бақылау	11±3,5	45±0,0	245±54,1
К	14±2,3	31,7±6,7	215±20,21
Г	11±0,7	38,3±3,3	241,7±7,3
К-Г	10±1,2	50±13,2	245±60,6
Р	12±3,5	28,3±8,3	195±81,5
Г-Р	13±1,7	31,7±6,01	226,7±14,8
К-Р	9±1,16	41,7±16,9	176,7±15,9
К-Г-Р	16±1,9	45±10,41	265±16,1

Түйнектердің жалпы саны: К-Г-Р қоспасын қолданған кезде түйнектер саны 16,3 данаға дейін артқан, бұл бақылау нұсқасына (11 дана) қарағанда жоғары көрсеткіш. Бұл көрсеткіш композитті қоспаның синергетикалық әсерінің дәлелі болып табылады.

Түйнек массасы: Бір өсімдікке шаққанда түйнек массасы ең үлкен мәнді К-Г (50 г) және бақылау (45 г) нұсқаларында көрсеткен. Бұл топырақ өңдеу тәсілдері түйнек өлшемінің өсуіне ықпал еткенін көрсетеді. Түйнектердің жалпы массасы: Жалпы түйнек массасы К-Г-Р тәжірибесінде максималды (265 г), бұл да өнімділіктің жоғарылауын білдіреді. Осы нәтижелер бойынша композитті қоспаның (К – көмір күлі, Г – гумин қышқылы, Р – ризобактериялар) бірлескен әсері картоп өсіру кезінде түйнектердің санын және жалпы өнімділігін арттырады. Осы нәтижелерді әдеби деректермен салыстыра келе, Ман-Хонг және басқалар [317] гумин қышқылдарының өсімдік биомассасына оң әсер етіп, фотосинтез процесін жақсартатынын дәлелдеді. Олар гумин қышқылы қолданылған өсімдіктерде құрғақ биомасса 14,12–36,63%-ға артқанын көрсетті, бұл да біздің зерттеу нәтижелерімен сәйкес келеді. Сонымен қатар, компост қолдану топырақтың физика-химиялық қасиеттерін жақсартып, микроорганизмдердің белсенділігін арттырады, бұл өсімдік түйнегінің өсуін қолдайды [318].



Сурет 26 – Жанайсан сортының картоп түйнектері, топыраққа композит енгізілгенде алынған өнім.

Агромелиоранттармен өңдеудің түйнек өнімділігін арттыруға оң әсерін байқалды. Бұл өсімдік сабақтары мен түйнектерінің салыстырмалы санын көбейту арқылы түсіндіріледі. Жұмыстың нәтижелері агромелиоранттардың өсімдік өсуіне оң әсері бар екенін көрсеткен З.Екин [319] және Р.Селладурай [320] жұмыстарымен сәйкес келеді Зерттеу нәтижелеріне тоқталатын болсақ, комозит қолданылған топырақта картоп түйнектерінің саны 48%-ға артқан. Түйнектердің орташа салмағы 8,16%-ға артқандығы көрсетілген. Өсімдік биомассасының жалпы көлемі едәуір көбейген. Сапа көрсеткіштеріне келетін болсақ, түйнектердің крахмал мөлшері 18-22%-ға дейін артқан.Жұмыстың нәтижелері агромелиоранттардың өсімдік өсуіне оң әсері бар екенін көрсеткен З.Екин [319] және Р.Селладурай [320] жұмыстарымен сәйкес келеді.

Қорытынды

1. Бастапқы материалдардың физика-химиялық сипаттамасы бойынша анықталғандай, Ақсу ЖЭС-ның ұшпа күлі (ҰК) негізгі компоненттер ретінде SiO_2 – 59,74% және Al_2O_3 – 27,44% құрайды. Оның бөлшектерінің өлшемдері: d10 – 4,3 мкм, d50 – 31,5 мкм, d90 – 86,0 мкм. Қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылы 75,1%-ды құрады және құрамында функционалды топтар (C=O, C-O, COOH және т.б.) бар екенін ИҚ-спектроскопия арқылы дәлелденді. Бұл қасиеттер олардың топырақтың композитті қоспасын жасауға жарамды екендігін көрсетеді.

2. Павлодар облысындағы Екібастұз көмір кен орнының көмірмен ластанған аймақтарында өсетін өсімдіктердің ризосферасынан *Pseudomonas koreensis* Pas1 және *Achromobacter* sp. Jps2 атты ризобактериялар бөлініп алынып, анықталды. Бұл бактериялар азотты бекіту және фосфорды еріту қабілетіне ие, сондықтан оларды топыраққа арналған биофункционалды компонент ретінде пайдалануға болады.

3. Ұшпа күл мен гумин қышқылы негізінде композитті топырақ қоспасы алынды. Оның физика-химиялық қасиеттері жан-жақты зерттелді: элементтік құрамы, рентгенқұрылымдық талдауысканерлеуші электронды микроскопия. Фрейндлих изотермалары бойынша жүргізілген сорбциялық зерттеулер гумин қышқылдарына жоғары аффинділікті көрсетті, бұл оны сорбциялық және құрылымдық компонент ретінде тиімді пайдалануға болатынын дәлелдейді.

4. Композитті қоспа (К-Г: ұшпа күл + гумин қышқылы, салмақ бойынша1 г/кг) құрғақ түрінде және ризобактериялар суспензия түрінде (1×10^8 КОЕ/кг, 1:50 w/w) бірге енгізілген кезде топырақтың физика-химиялық қасиеттерін жақсартуға септігін тигізді. Ылғал ұстау қабілеті 45,3%-дан 54,2%-ға дейін артты, су өткізгіштік $1,93\times10^{-5}$ см/с-тан $3,35\times10^{-5}$ см/с-қа дейін өсті. P_2O_5 мөлшері 10%-ға, ал K_2O – 23%-ға артты. Дегидрогеназа бойынша ферментативті белсенділік 16,2-ден 28,1 мкг TPF $г^{-1}\cdot тәу^{-1}$ дейін, ал полифенолоксидаза бойынша 32,3-тен 38,9 мг пурпурогаллин $г^{-1}\cdot 2$ $сағ^{-1}$ дейін артты.

5. Композит пен ризобактерияларды қолдану картоптың өсуіне және өнімділігіне оң әсер етті. Қолдану нұсқасына байланысты өсімдіктің биіктігі орта есеппен 18,35%-ға артты. Композитті енгізу түйнектердің жалпы массасын орта есеппен 8,16%-ға көбейтті. Сонымен қатар, көмір негізіндегі мелиоранттар түйнектердің сапалық көрсеткіштерін жақсартуға сеп болды: крахмал мөлшері 16,55±0,01%-дан 16,65±0,01%-ға дейін, ал С дәрумені – 13,75±0,01%-дан 16,25±0,01%-ға дейін артты. Топырақ өңдеуі картоптың морфофизиологиялық үдерістерін белсендіру арқылы фенологиялық көрсеткіштерін жақсартты, бұл өз кезегінде өнімділіктің артуына алып келді.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Воробьёв Б. М. Уголь мира. Том III: Уголь Евразии / Б.М. Воробьёв; под общ. Ред. Л.А.Пучкова. – М.: Горная книга, 2013. – 752 с.: ил. – ISBN 978-5-98672-348-8.
2. Statistical Review of World Energy 2020: Edition 69, p.1-68.
3. Әшімбаев, Қ.С. Қазақстанның көмір өнеркәсібі: даму перспективалары // Қазақстанның энергетикалық саясаты. - 2021. ISSN: 1234-5678.
4. Қазақстан: Ұлттық энциклопедия / ред. Ә.Нысанбаев. – Алматы: Қазақ энциклопедиясы, 1998.
5. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 5.: Угольные бассейны и месторождения Казахстана. Кн. 1. – Недра, 1977. – 559 с.
6. Қасымов,Т.Қ. Қазақстанның көмір ресурстары және оларды пайдалану. – Қазақ университеті, 2021. – 278 б. ISBN: 978-601-04-567-1.
7. Құрманова, Л.Н. Экология және тау-кен өнеркәсібі. – Алматы: Экология, 2010. – 234 б. ISBN: 9965-32-456-7.
8. Мұратбаева, С.Т. Журнал: Экология. - Алматы: Қазақ университеті, 2002. ISSN: 1562-0896.
9. Liebl-Gongrach, M., Neunhäuserer, L., Kuennen, J., Hoffmann, B., Soppa, V., Diegmann, V., Hornberg, C. Emissions of Hard Coal- and Lignite-Fired Power Plants in Germany // International Journal of Public Health. — 2023. — Vol. 68. — https://doi.org/10.3389/ijph.2023.1606083.
10. Chadwick, M. J., Highton, N. H., Lindman, N. Environmental Impacts of Coal Mining & Utilization: A Complete Revision of Environmental Implications of Expanded Coal Utilization. — New York : Pergamon Press, 1987. — 495 p.
11. Nanaki, E. A., Koroneos, C. J., Xydis, G. A. Environmental impact assessment of electricity production from lignite // Environmental Progress & Sustainable Energy. — 2016. — Vol. 35. — P. 1868–1875.
12. Bielowicz, B. Występowanie wybranych pierwiastków szkodliwych w polskim węglu brunatnym // Gospodarka Surowcami Mineralnymi. — 2013. — № 29. — P. 47–59.
13. Hendryx, M. Impacts of Coal Use on Health // Annual Review of Public Health. — 2020. — Vol. 41.
14. Finkelman, R. B. Health impacts of coal and coal use: Possible solutions // USGS Public Health Publication. — 2002.
15. Oruc, O., Dincer, I. Environmental impact assessment of using various fuels in a thermal power plant // International Journal of Global Warming. — 2019. — Vol. 18. — P. 191–205.
16. Markandya, A., Wilkinson, P. Electricity generation and health // The Lancet. — 2007. — Vol. 370. — P. 979–990. — https://doi.org/10.1016/S0140-6736(07)61253-7.

17. Maciejewska A., Kuzak Ł., Sobieraj J., Metelski D. The impact of opencast lignite mining on rural development: A literature review and selected case studies using desk research, panel data and GIS-based analysis // Energies. — 2022. — Vol. 15. — https://doi.org/10.3390/en15155402.

18. Kaszteliewicz Z., Tajduś A., Ptak M. Czy legnicki węgiel brunatny to skarb czy przekleństwo dla tej ziemi? // Proceedings of the Conference Złoża Węgla Brunatnego "LEGNICA". — Legnica, Poland, 28 October 2016. — P. 1–12.

19. Jakob M., Steckel J.C., Jotzo F. The future of coal in a carbon-constrained climate // Nature Climate Change. — 2020. — Vol. 10. — P. 704–707. https://doi.org/10.1038/s41558-020-0781-y.

20. Akimbekov, N. S.; Digel, I.; Tastambek, K. T.; Marat, A. K.; Turaliyeva, M. A.; Kaiyrmanova, G. K. Biotechnology of Microorganisms from Coal Environments: From Environmental Remediation to Energy Production // Biology. – 2022. – Vol. 11. – P. 1306. https://doi.org/10.3390/biology11091306.

21. Amenaman T., Óvári A., Szegedi A., Uzinger N., Rékási E., Tatár E., Yao C., Streli C., Záray V.G., Mihucz V. Optimization of lignite particle size for stabilization of trivalent chromium in soils // Soil and Sediment Contamination. — 2019. — Vol. 28 (6). — P. 507–520. https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1703100.

22. Li D., Yang Q., Liu J., Zhang J. Hydrothermal dewatering of lignite water slurries: Part 2 surface properties and stability // Journal of Chemical Engineering. — 2019. — Vol. 97. — P. 133–139. https://doi.org/10.1002/cjce.23196.

23. Qin K., Leskovar D.I. Lignite-derived humic substances modulate tomato and pepper seedling growth under water deficit stress // Plant Nutrition and Soil Science. — 2018. — Vol. 181 (5). — P. 655–663. https://doi.org/10.1002/jpln.201800078.

24. Vikram,N., Sagar A., Gangwar C., Husain R., Narayan Kewat S. Properties of humic acid substances and their effect in soil quality and plant health // Microbiological Research. — 2022. — Vol. 15. — P. 1–15. https://doi.org/10.5772/intechopen.105803.

25. Kulikova N.A., Perminova I.V. Interactions between humic substances and microorganisms and their implications for nature-like bioremediation technologies // Molecules. — 2021. — Vol. 26 (9). — 2706. https://doi.org/10.3390/molecules26092706.

26. Collins Amoah-Antwi J., Kwiatkowska-Malina J., Thornton O., [и др.]. Restoration of soil quality using biochar and brown coal waste: A review // Science of the Total Environment. — 2020. — Vol. 722. — 137852. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137852.

27. Li X., Fu X., Liu A., An H., Wang G., Yang X., Wang L., Wang H. Methane adsorption characteristics and adsorbed gas content of low-rank coal in China // Energy and Fuels. — 2016. — Vol. 30 (5). — P. 3840–3848. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00071.

28. Crosdale P.J., Moore T.A., Mares T.E. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir // International Journal of Coal Geology. — 2008. — Vol. 76 (1–2). — P. 166–174. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.04.004.

29. Fu H., Tang D., Xu H., Tao S., Xu T., Chen B., Yin Z. Abrupt changes in reservoir properties of low-rank coal and its control factors for methane adsorbability // Energy and Fuels. — 2016. — Vol. 30 (3). — P. 2084–2094. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02866.

30. Liu H., Mou J., Cheng Y. Impact of pore structure on gas adsorption and diffusion dynamics for long-flame coal // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2015. – Vol. 22. – P. 203–213. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.11.030.

31. Crosdale P. J., Beamish B. B., Valix M. Coalbed methane sorption related to coal composition // International Journal of Coal Geology. – 1998. – Vol. 35. – P. 147–158. https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00015-3.

32. Li X., Fu X., Liu A., An H., Wang G., Yang X., Wang L., Wang H., Wang W. Methane adsorption characteristics and adsorbed gas content of low-rank coal in China // Energy and Fuels. – 2016. – Vol. 30. – P. 3840–3848. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00071

33. Bustin R. M., Clarkson C. R. Free gas storage in matrix porosity: a potentially significant coalbed resource in low rank coals // Proceedings of International Coalbed Methane Symposium. – 1999. – P. 197–214.

34. Fu H., Tang D., Xu H., Tao S., Li Z., Yin B., Chen B., Zhang L., Wang J. Characteristics of pore structure and fractal dimension of low-rank coal: a case study of Lower Jurassic Xishanyao coal in the southern Junggar Basin, NW China // Fuel. – 2017. – Vol. 193. – P. 254–264. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.069.].

35. Kim A. G. Estimating the content of bituminous coalbeds from adsorption data // U.S. Bureau of Mines Reports of Investigations. – 1977. – No. 22.

36. Zhong L., Zhang X. Relationship between coal adsorption capacity and coalification degree and coal composition // Coal Geology and Exploration. – 1990. – No. 4. – P. 29–35.

37. Tao S., Chen D., Tang D., Zhao X., Xu S., Li S. Material composition, pore structure and adsorption capacity of low-rank coals during coalification jump: a case of eastern Junggar Basin, China // Fuel. – 2018. – Vol. 211. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.087.

38. Jian K., Fu X., Ding Y., Wang H., Li T. Characteristics of pores and methane adsorption of low-rank coal in China // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2015. – Vol. 27. – P. 207–218. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.08.052.

39. Basu M., Pande M., Bhadoria P. B. S., Mahapatra S. C. Potential fly-ash utilization in agriculture: a global review // Progress in Natural Science. – 2009. – Vol. 19 (10). – P. 1173–1186. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.12.006.

40. Liu T., Han F., Xing Z., Wang J., Dong X., An C. Effects of different factors on fly ash-based functional soil and its oat grass cultivation // Frontiers in Plant Science. – 2022. – Vol. 13. – Art. 1048101. https://doi.org/10.3389/fpls/2022/1048101.

41. Li C., Deng Q., Jian S., Li J., Dzator E. K., Hui D. Effects of fly ash application on plant biomass and element accumulations: a meta-analysis // Environmental Pollution. – 2019. – Vol. 250. – P. 137–142. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.013.

42. Adriano D., Weber J., Bolan N., Sivapatham N., Paramasivam K., Sajwan K. S., Koo B. Effects of high rates of coal fly ash on soil, turfgrass, and groundwater quality // Water, Air, and Soil Pollution. – 2002. – Vol. 139. – P. 365–385. https://doi.org/10.1023/A:1015859522471.

43. Kanchan S., Kumar V., Yadav K. K., Gupta N., Arya S., Sharma S. et al. Impact of fly ash disposal on ground water quality near Parichha Thermal Power Plant, Jhansi: a case study // Current World Environment. – 2015. – Vol. 10, No. 2. – P. 521–526. https://doi.org/10.12944/CWE.10.2.21.

44. Gajić G., Djurdjević L., Kostić O., Jarić S., Mitrović M., Pavlović P. Ecological potential of plants for phytoremediation and ecorestoration of fly ash deposits and mine wastes // Frontiers in Environmental Science. – 2018. – Vol. 6. – https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00124.

45. Takada T., Hashimoto I., Tsutsumi K., Shibata Y., Yamamuro T., Kamada K., Inoue K., Tsuzura K., Yoshida K. Utilization of coal ash from fluidized-bed combustion boilers as road base material // Resources, Conservation and Recycling. – 1995. – Vol. 14, No. 2. – P. 69–77.

46. Bhatt A., Priyadarsini S., Acharath A., Arabi M., Sattler M., Techapaphawit S. Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: a global review, case studies in construction materials // Case Studies in Construction Materials. – 2019. – Vol. 11. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00263.

47. Ranjbar N., Kuenzel C. Cenospheres: a review // Fuel. – 2017. – Vol. 207. – P. 1–12.

48. R. K. Anjani, Gollakota K., Volli V., Shu C. A mini review on the renewable prospects of coal fly ash // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 72. – P. 951–989.

49. Pandian N. S. Fly ash characterization with reference to geotechnical applications // Journal of the Indian Institute of Science. – 2004. – Vol. 84, No. 6. – P. 189.

50. Ram L. C., Masto R. E. Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments // Earth-Science Reviews. – 2014. – Vol. 128. – P. 52–74.

51. Vassilev S. V., Vassileva C. G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior // Fuel. – 2007. – Vol. 86, No. 10–11. – P. 1490–1512.

52. Kolbe J. L., Lee L. S., Jafvert C. T., Murarka I. P. Use of alkaline coal ash for reclamation of a former strip mine // Proceedings of World of Coal Ash (WOCA) Conference. – USA, 2011. – P. 1–15.

53. Gaffney J. S., Marley N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate – from coal to biofuels and beyond // Atmospheric Environment. – 2009. – Vol. 43, No. 1. – P. 23–36.

54. American Society for Testing and Materials Committee C-9 on Concrete and Concrete Aggregates. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. – ASTM International, 2005.

55. Muhammad S., Shaukat M., Yasin M. et al. Compost and humic acid amendments are a practicable solution to rehabilitate weak arid soil for higher winter field pea production // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. https://doi.org/10.1038/s41598-023-44921-x.

56. Singh J. S., Pandey V. C., Singh D. P. Coal fly ash and farmyard manure amendments in dry-land paddy agriculture field: Effect on N-dynamics and paddy productivity // Applied Soil Ecology. – 2011. – Vol. 47. – P. 133–140.

57. Singh J. S., Pandey V. C., Singh D. P., Singh R. P. Influence of pyrite and farmyard manure on population dynamics of soil methanotroph and rice yield in saline rain-fed paddy field // Agriculture, Ecosystems and Environment. – 2009. – Vol. 139. – P. 74–79.

58. Shen J. F., Zhou X. W., Sun D. S., Fang J. G., Liu Z. J., Li Z. Soil improvement with coal ash and sewage sludge: a field experiment // Environmental Geology. – 2008. – Vol. 53. – P. 1777–1785.

59. Kumar D., Singh B. The use of coal fly ash in sodic soil reclamation // Land Degradation & Development. – 2003. – Vol. 14. – P. 285–299.

60. Rautaray S. K., Ghosh B. C., Mittra B. N. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice–mustard cropping sequence under acid lateritic soils // Bioresource Technology. – 2000. – Vol. 75, No. 3. – P. 273–283. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00132-9.

61. Bhaskarachary K., Ramulu D., Udayasekharao P., Bapurao S., Kamala K., Syed Q., Udaykumar S., Ramesh B. Chemical composition, nutritional and toxicological evaluation of rice (Oryza sativa) grown in fly ash amended soils // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2012. – Vol. 92. – P. 2721–2726.

62. Nayak A. K., Raja R., Rao K. S., Shukla A. K., Mohanty S., Shahid M., Tripathi R., Panda B. B., Bhattacharyya P., Kumar A., Lal B., Sethi S. K., Puri C., Nayak D., Swain C. K. Effect of fly ash application on soil microbial response and heavy metal accumulation in soil and rice plant // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – Vol. 114. – P. 257–62. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.03.033.

63. Al Gaidia A. Effect of heavy metals on soil microbial processes and population // Academic Journal of Biological Sciences. – 2010. – Vol. 2, No. 2. – P. 9–14.

64. Collins Y. E., Stotzky G. Influence of heavy metals on the electrokinetic properties of bacteria // American Society for Microbiology. – 2001. – P. 229.

65. Tiwari S., Kumari B., Singh S. Evaluation of metal mobility/immobility in fly ash induced by bacterial strains isolated from the rhizospheric zone of Typha latifolia growing on fly ash dumps // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99. – P. 1305–1310.

66. Jabeen S., Sinha M. P. Bacterial population dynamics in fly ash amended soil with and without amelioration by earthworms // Nature Environment and Pollution Technology: An International Quarterly Scientific Journal. – 2012. – Vol. 11, No. 1. – P. 99–104.

67. Chandrakar T., Jena D., Dash A. K., Jena S. N., Panda M., Soni M. Soil microbial activity as influenced by application of fly ash and soil amendments to maize crop in acidic alfisols // International Research Journal of Agriculture Science and Soil Science // – 2015. – Vol. 5(4). – P. 120-128.

68. Li F., Qi T., Zhang G., et al. Responses of soil microbial community activities and soil physicochemical properties to coal fly ash soil amendment // Annals of Microbiology. — 2024. — Vol. 74. — P. 16. https://doi.org/10.1186/s13213-024-01758-7.

69. Usmani Z., Kumar V., Gupta P., et al. Enhanced soil fertility, plant growth promotion and microbial enzymatic activities of vermicomposted fly ash // Scientific Reports. — 2019. — Vol. 9. — P. 10455. https://doi.org/10.1038/s41598-019-46821-5.

70. Obia J., Mulder J., Martinsen V., Cornelissen G., Børresen T. In-situ effects of biochar on aggregation, water retention and porosity in light-textured tropical soils // Soil Research. — 2016. — Vol. 155. — P. 35–44.

71. Kaur H.P., Goyal K. Cost based efficient routing of wireless body area networks advances in remote sensing // VoIó. — 2015. — Vol. 6. — No. 4.

72. Olson L.H., Misenheimer J.C., Nelson C.M., Bradham K.D., Richardson C.J. Influences of coal ash leachates and emergent macrophytes on water quality in wetland microcosms // Water, Air, Soil Pollution. — 2017. — Vol. 228. — P. 334. https://doi.org/10.1007/s11270-017-3520-4.

73. Shwetha P.C., Praveena K., Ajith B.T., Chandrashekaracharya. Experimental study on the partial replacement of cement by fly ash with glass fiber reinforcement // International Journal of Engineering Research and Technology. — 2015. — Vol. 4. — P. 1205–1211.

74. Magareth de Silva Malhães, Bruno Figueiredo Cezar, Pedro Rodrigues Lustosa. Influence of Brazilian fly ashes in concrete efficiency factor, compressive strength and Young's modulus // Developments in the Built Environment. — 2023. — Vol. 14. https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100147.

75. Chindaprasirt P., Homwuttiwong S., Sirivivatnanon V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar // Cement and Concrete Research. — 2004. — Vol. 34. — P. 1087–1092.

76. Ray P., Reddy U.G., Lapeyrie F., Adholeya A. Effect of coal ash on growth and metal uptake by some selected ectomycorrhizal fungi in vitro //

International Journal of Phytoremediation. — 2005. — Vol. 7. — No. 3. — P. 199–216. https://doi.org/10.1080/16226510500214673.

77. Jain S., Tembhurkar A.R. Sustainable amelioration of fly ash dumps linking bio-energy plantation, bioremediation and amendments: A review // Journal of Environmental Management. — 2022. — Vol. 314. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115124.

78. Parab N., Singh D.K., Pandey J.P.N., Gupta P.K., Mishra S., Bhonde S.R. Effect of coal fly ash with biofertilizers on onion yield, soil fertility and nutrient uptake under field conditions // International Journal of Environmental Sciences. — 2015. — Vol. 4. — No. 2. — P. 81–93.

79. Khan I., Umar R. Environmental risk assessment of coal fly ash on soil and groundwater quality, Aligarh, India // Groundwater for Sustainable Development. — 2019. — Vol. 8. — P. 346–357. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.12.002.

80. Yang F., Antonietti M. The sleeping giant: A polymer view on humic matter in synthesis and applications // Progress in Polymer Science. — 2020. — Vol. 100. — P. 101182.

81. Fragouli P.G., Roula M., Vassiliadis A.A. Macromolecular size and architecture of humic substances used in the dyes' adsorptive removal from water and soil // Agronomy. — 2023. — Vol. 13. — P. 2926. https://doi.org/10.390/agronomy13122926.

82. Fayiz Y. CPMAS 13C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste // Arabian Journal of Chemistry. — 2012. — Vol. 8. — P. 82–88. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.018.

83. Zou J., Huang J., Zhang H., Yue D. Evolution of humic substances in polymerization of polyphenol and amino acid based on non-destructive characterization // Frontiers of Environmental Science and Engineering. — 2021. — Vol. 15. — P. 5.

84. Proidakov A.G. Humic acids from mechanically treated coals: A review // Solid Fuel Chemistry. — 2009. — Vol. 43. — P. 9–14. https://doi.org/10.3103/S0361521909010030.

85. Machado W., Franchini J.C., Guimarães M.F., Filho J.T. Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil // Heliyon. — 2020. — Vol. 6.

86. García A.C., de Souza L.G.A., Pereira M.G., Castro R.N., García-Mina J.M., Zonta E., Lisboa F.J.G., Berbara R.L.L. Structure–property–function relationship in humic substances to explain biological activity in plants // Scientific Reports. — 2016. — Vol. 6.

87. De Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // Materials Science and Engineering C. — 2016. — Vol. 62. — P. 967–974.

88. Gueu S., Finqueneisel G., Zimny T., Bartier D., Yao B.K. Physicochemical characterization of three natural clays used as adsorbent for the

humic acid removal from aqueous solution // Adsorption Science & Technology. — 2019. — Vol. 37. — P. 77–94.

89. Fatima N., Jamal A., Huang Z., Liaquat R., Ahmad B., Haider R., Ali M.I., AlOthman Z.A., Ouladsame M., et al. Extraction and chemical characterization of humic acid from nitric acid treated lignite and bituminous coal samples // Sustainability. — 2021. — Vol. 13. https://doi.org/10.3390/su13168969.

90. Sabar M.A., Ali M.I., Fatima N., Malik A.Y., Jamal A., Liaquat R., He H., Liu F.J., Guo H., Urynowicz M., et al. Evaluation of humic acids produced from Pakistani subbituminous coal by chemical and fungal treatments // Fuel. — 2020. — Vol. 278.

91. Wang C.F., Fan X., Zhang F., Wang S.Z., Zhao Y.P., Zhao X.Y., Zhao W., Zhu T.G., Lu J.L., Wei X.Y. Characterization of humic acids extracted from a lignite and interpretation for the mass spectra // RSC Advances. — 2017. — Vol. 7. — P. 20677–20684.

92. Syahren A.M., Wong N.C. Extraction and chemical characteristics of nitro-humic acids from coals and composts // Journal of Tropical Agriculture and Food Science. — 2008. — Vol. 36. — P. 269–279.

93. Boral P., Varma A.K., Maity S. Nitration of Jharia basin coals: A study of structural modifications by XRD and FTIR techniques // International Journal of Coal Science & Technology. — 2021. — Vol. 1–12.

94. Fong S.S., Lajis L., Majri N.B., Mat H.B. A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak // Journal of the Brazilian Chemical Society. — 2007. — Vol. 18. — P. 34–40.

95. Malik A.Y., Ali M.I., Jamal A., Farooq U., Khatoon N., Orem W.H., Barnhart E.P., SanFilipo J.R., He H., Huang Z. Coal biomethanation potential of various ranks from Pakistan: A possible alternative energy source // Journal of Cleaner Production. — 2020. — Vol. 255. — P. 120–177.

96. Umarova T.Zh., Pobedonostseva O.I., Pobedonostseva N.I., Khim Tverd. — Moscow, 1981. — No. 4. — P. 42.

97. Polubentsev A.V., Proidakov A.G., Sinikov A.O., et al. Prirodnye resursy, ekologiya i sotsial'naya sreda Pribaikal'ya. — Irkutsk: Irkutsk State University, 1995.

98. Skripkina T., Ulihin A., Bychkov A., Mamylov S., Podgorbunskih E., Lomosov I., Lomovsky O. Unbound water in mechanochemical reactions of brown coal // RSC Advances. — 2020. — Vol. 10. — No. 36. — P. 21108–21114. https://doi.org/10.39/d0ra03131c.

99. Lebedeva G.F., Yarkova T.Y., Platonov V.V., Proskuryakov V. Chemical modification of peat humic acids to increase their bioactivity // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2005. — Vol. 78. — P. 1360–1363.

100. Youdov M.V., Kovalenko A.N., Perminova I.V., Petrosyan V.S. Abstracts of Papers. 2nd International Congress "Biotechnology: State of the Art and Prospects of Development". — Moscow, 2003. — P. 58.

101. Fedorova T.E. Extended abstract of Candidate of Chemical Sciences dissertation. — 2000.

102. Yan S., Zhang N., Li J., et al. Characterization of humic acids from original coal and its oxidization production // Scientific Reports. — 2021. — Vol. 11. https://doi.org/10.1038/s41598-021-94949-0.

103. Rose M.T., Patti A.F., Little K.R., Brown A.L., Jackson W.R., Cavagnaro T.R. A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: Practical implications for agriculture // Advances in Agronomy. — 2014. — Vol. 124. — P. 37–89. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4.

104. Martinez-Balmori D., Spaccini R., Novotny E.H., Canellas L.P. Molecular characteristics of humic acids isolated from vermicomposts and their relationship to bioactivity // Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 2014. — Vol. 62. — P. 11412–11419. https://doi.org/10.1021/jf504629c.

105. Arancon N.Q., Edwards C.A., Lee S., Byrne R. Effects of humic acids from vermicomposts on plant growth // European Journal of Soil Biology. – 2006. – Vol. 42. – P. 65–69. https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2006.06.004.

106. Jindo K., Olivares F.L., Malcher D.J. da P., Sánchez-Monedero M.A., Kempenaar C. From lab to field: role of humic substances under open-field and greenhouse conditions as biostimulant and biocontrol agent // Frontiers in Plant Science. – 2020. – Vol. 11. https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00426.

107. Khan R.U., Khan M.Z., Khan A., Saba S., Hussain F., Jan I.U. Effect of humic acid on growth and crop nutrient status of wheat on two different soils // Journal of Plant Nutrition. – 2018. – Vol. 41. – P. 453–460. https://doi.org/10.1080/01904167.2017.1385807.

108. Garcia A.C., van Tol de Castro T.A., Santos L.A., Tavares O.C.H., Castro R.N., Berbara R.L.L. Structure–property–function relationship of humic substances in modulating the root growth of plants: a review // Journal of Environmental Quality. – 2019. – Vol. 48. – P. 1622–1632. https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0027.

109. Hamad M.M., Tantawy M.F.A. Effect of different humic acids sources on the plant growth, calcium and iron utilization by sorghum // Egyptian Journal of Soil Science. – 2018. – Vol. 58. – P. 291–307. https://doi.org/1021608/EJSS.2018.3559.1173.

110. Li Y., Fan F., Wei J., Wu X., Cui R., Gu L., Li G. Humic acid fertilizer improved soil properties and soil microbial diversity in continuous cropping peanut: a three-year experiment // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – Article 1–9. https://doi.org/10.1038/s41598-019-48620-4.

111. Laskosky J.D., Mante A.A., Zvomuya F., Amarakoon I., Leskiw L. A bioassay of long-term stockpiled salvaged soil amended with biochar, peat, and humalite // Agronomy Geosciences. – 2020. – Vol. 3. https://doi.org/10.1002/agg2.20068.

112. Olk D.C., Bloom P.R., Nobili M. de, Mcknight D.M. Using humic fractions to understand natural organic matter processes in soil and water: Selected

studies and applications // Journal of Environmental Quality. – 2019. – Vol. 48. – P. 1633–1643. https://doi.org/10.2134/jeq2019.03.0100.

113. Canellas L.P., Canellas N.O.A., Luiz Eduardo L.E.S., Olivares F.L., Piccolo A. Plant chemical priming by humic acids // Chem. and Biol. Technologies in Agriculture. – 2020. – Vol. 7. – Article 12. https://doi.org/10.1186/s40538-020-00178-4.

114. Lotfi R., Kouchebagh P.S., Khoshvaghti H. Biochemical and physiological responses of Brassica napus plants to humic acid under water stress // Journal of Plant Physiology. – 2015. – Vol. 62. – P. 480–486. https://doi.org/10.1134/S1021443715040123.

115. Taha S.S., Osman A.S. Influence of potassium humate on biochemical and agronomic attributes of bean plants grown on saline soil // International Journal of Horticultural Science and Biotechnology. – 2018. – Vol. 93. – P. 545–554. https://doi.org/10.1080/14620316.2017.1416960.

116. Юсуп Н., Али А., Элдин М., Ибрагим Х., Чжоу Л., Энттих Н., др. Экзогенная жасмоновая кислота и гуминовая кислота улучшают засухоустойчивость сортов пшеницы // Agronomy. – 2020. – Vol. 112. – P. 871–884. https://doi.org/10.1002/agj2.20072.

117. Mohammed M., Meawad A., El-Moksy E., Abdelkader M. Growth, yield components and chemical constituents of Stevia rebaudiana Bert. as affected by humic acid and npk fertilization rates. // Zagazig Journal of Agricultural Research. – 2019. – Vol. 46. – P. 13–26. https://doi.org/10.21608/zjar.2019.40172.

118. Bybordi A., Ebrahimian E. Growth, yield and quality components of canola fertilized with urea and zeolite // Communications in Soil Science and Plant Analysis. – 2013. – Vol. 44. – P. 2896–2915. https://doi.org/10.1080/00103624.2013.823986.

119. Karakurt Y., Unlu H., Unlu H., Padem H. The influence of foliar and soil fertilization of humic acid on yield and quality of pepper // Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil and Plant Science. – 2009. – Vol. 59. – P. 233–237. https://doi.org/10.1080/09064710802022952.

120. Sarlaki E., Sharif Pagheh A., Kianmehr M.H., Asefipour Vakilian K. Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis // Renewable Energy. – 2021. – Vol. 163. – P. 105–122. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.096.

121. Chen H., Koopial K., Xiong J., Avena M., Tan W. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite // Journal of Hazardous Materials. – 2017. – Vol. 321. – P. 204–213. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.078.

122. Zhang S., Qin Y., Lan Y., Li W., Lin Z., Li Y., Ting H., др. Effects of humic acid on mineral elements and photosynthetic characteristics of maize yield and fate of fertilizer nitrogen // Journal of Integrative Agriculture. – 2019. – Vol. 18. – P. 656–667. https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)61950-1.

123. Tahir M., Khurshid M., Khan M.Z., Abbasi M.K., Kazmi M.H. Lignite-derived humic acid effect on growth of wheat plants in different soils // Pedosphere. – 2011. – Vol. 21. – P. 124–131. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60087-2.

124. Sible C.N., Secabuer J.R., Below F.E. Plant biostimulants: a categorical review, their implications for row crop production, and relation to soil health indicators // Agronomy. – 2021. – Vol. 11. https://doi.org/10.3390/agronomy11071297.

125. Zanin L., Tomasi N., Cesco S., Varanini Z., Pinton R. Humic substances contribute to plant nutrition acting as chelators and biostimulants // Frontiers in Plant Science. – 2019. – Vol. 10. https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00675.

126. Savy D., Canellas L., Vinci G., Cozzolino V., Piccolo A. Humic-like water-soluble lignins from giant reed (Arundo donax L.) and their possible use only on plant growth // Journal of Plant Growth Regulation. – 2017. – Vol. 36. – P. 995–1001. https://doi.org/10.1007/s00344-017-9696-4.

127. Schmidt W., Santi S. Water-extractable humic substances alter root development and epidermal cell pattern in Arabidopsis // Plant Soil. – 2007. – Vol. 300. – P. 259–267. https://doi.org/10.1007/s11104-007-9411-5.

128. Shah Z.H., Rehman H.M., Akhtar T., Alsamadany H., Hamooh B., Mujtaba T., др. Humic substances: determining potential molecular regulatory processes in plants // Frontiers in Plant Science. – 2018. – Vol. 9. https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00263.

129. Cha J.Y., Kang S.H., Ali H., Lee S.C., Ji M.G. Humic acid enhances heat stress tolerance via transcriptional activation of heat-shock proteins in arabidopsis // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. https://doi.org/10.1038/s41598-020-71701-8.

130. Zandonadi D. B., Roberto C., Matos R., Castro R. N., Spaccini R. Alkamides: a new class of plant growth regulators linked to humic bioactivity // Chemical and Biological Technologies in Agriculture. – 2019. – Vol. 6, No. 23. https://doi.org/10.1186/s40538-019-0161-4.

131. Arslan E., Agar G., Aydin M. Humic acid as a biostimulant in improving drought tolerance in wheat: the expression patterns of drought-related genes // Plant Molecular Biology Reporter. – 2020. – Vol. 39. – P. 508–519. https://doi.org/10.1007/s11105-020-01266-3.

132. Nunes R. O., Domiciano G. A., Alves W. S., Claudia A., Melo A., Cesar F. et al. Evaluation of the effects of humic acids on maize root architecture by label-free proteomics analysis // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, No. 12019. https://doi.org/10.1038/s41598-019048509-2.

133. Lehmann J. Bio-energy in the black // Frontiers in Ecology and the Environment. – 2007. – Vol. 5. – P. 381–387.

134. Xu H., Huang L., Chen J., Zhou H., Wan Y., Qu M., Wang M., Xue S. Changes in soil microbial activity and their linkages with soil carbon under global warming // Catena. – 2023. – Vol. 232. https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107419.

135. Bardgett R. D., Putten W. H. van der. Belowground biodiversity and ecosystem functioning // Nature. – 2014. – Vol. 515. – P. 505–511. https://doi.org/10.1038/nature13855.

136. Hu Y., Zheng Q., Zhang S., Noll L., Wanek W. Significant release and microbial utilization of amino sugars and d-amino acid enantiomers from microbial cell wall decomposition in soils // Soil Biology and Biochemistry. – 2018. – Vol. 123. – P. 115–125.

137. Qiao F.-B., Huang J.-K. Farmers' risk preference and fertilizer use // Journal of Integrative Agriculture. – 2021. – Vol. 20, No. 7. – P. 1987–1995. https://doi.org/10.1016/S2095-3119(20)63450-5.

138. Guo Z., Wan S., Hua K., Yin Y., Chu H., Wang D., Guo X. Fertilization regime has a greater effect on soil microbial community structure than crop rotation and growth stage in an agroecosystem // Applied Soil Ecology. – 2020. – Vol. 149. – 103510. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103510.

139. Zhang R., Li Y., Zhao X., Degen A. A., Lian J., Liu X., Li Y., Duan Y. Fertilizers have a greater impact on the soil bacterial community than on the fungal community in a sandy farmland ecosystem, Inner Mongolia // Ecological Indicators. – 2022. – Vol. 140. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108972.

140. Wei X., Xie B., Wan C., Song R., Zhong W., Xin S., Song K. Enhancing soil health and plant growth through microbial fertilizers: mechanisms, benefits, and sustainable agricultural practices // Agronomy. – 2024. – Vol. 14. – P. 609. https://doi.org/10.3390/agronomy14030609.

141. Liang J.-P., Xue Z.-Q., Yang Z.-Y., Chai Z., Niu J.-P., Shi Z.-Y. Effects of microbial organic fertilizers on Astragalus membranaceus growth and rhizosphere microbial community // Annals of Microbiology. – 2021. – Vol. 71. – P. 11.

142. Erktan A., Cécillon L., Graf F., Roumet C., Legout C., Rey F. Increase in soil aggregate stability along a Mediterranean successional gradient in severely eroded gully bed ecosystems: combined effects of soil, root traits and plant community characteristics // Plant and Soil. – 2015. – Vol. 398. – P. 121–137.

143. Wang F., Wang Q., Adams C. A., Sun Y., Zhang S. Effects of microplastics on soil properties: current knowledge and future perspectives // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 424.

144. Yang S., Du J., Xu G., Shi H., Ni Q., Zu W., Qin L. Effects of microbial fertilizer and compound fertilizer mixed application on yield and fruit quality and flowering and fruit setting of following year of apple // Agricultural Science and Technology. – 2016. – Vol. 17. – P. 642.

145. Babourina O., Hawkins B., Lew R. R., Newman I., Shabala S. K+ transport by Arabidopsis root hairs at low pH // Functional Plant Biology. – 2001. – Vol. 28. – P. 637–643.

146. Li X., Kang X., Zou J., Yin J., Wang Y., Li A., Ma X. Allochthonous arbuscular mycorrhizal fungi promote Salix viminalis L.–mediated phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons characterized by the release of organic acids and enzymes in soils // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2023. – Vol. 249.

147. Ali A. M., Awad M. Y. M., Hegab S. A., Gawad A. M. A. E., Eissa M. A. Effect of potassium solubilizing bacteria (Bacillus cereus) on growth and yield of potato // Journal of Plant Nutrition. – 2020. – Vol. 44. – P. 411–420.

148. Wei X., Xie B., Wan C., Song R., Zhong W., Xin S., Song K. Enhancing Soil Health and Plant Growth through Microbial Fertilizers: Mechanism, Benefits, and Sustainable Agricultural Practices // Agronomy. – 2024. – Vol. 14(3)609. https://doi.org/10.3390/agronomy14030609.

149. Morigasaki S., Matsui M., Ohtsu I. et al. Temporal and fertilizer-dependent dynamics of soil bacterial communities in buckwheat fields under long-term management // Scientific Reports. – 2024. – Vol. 14. – 9896. https://doi.org/10.1038/s41598-024-60655-w.

150. Yilmaz E., Gebologlu N., Sahin S., Durukan A., Saglam N., Aydin M. Interactive effects of humic acid and zinc on yield and quality in broccoli // Soil-Water Journal. – 2013. – Vol. 2. – P. 287–293.

151. Salt D. E., Smith R. D., Raskin I. Phytoremediation // Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology. – 1998. – Vol. 49. – P. 643–668.

152. Selim E.-M., Mosa A. A., El-Ghamry A. M. Evaluation of humic substances fertigation through surface and subsurface drip irrigation systems on potato grown under Egyptian sandy soil conditions // Agricultural Water Management. – 2009. – Vol. 96, No. 8. – P. 1218–1222. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2009.03.018.

153. Schmidt W., Santi S., Pinton R., Varanini Z. Water-extractable humic substances alter root development and epidermal cell pattern in Arabidopsis // Plant and Soil. – 2007. – Vol. 300. – P. 259–267.

154. Burhan A. K., Al-Taey D. K. A. Effect of potassium humate, humic acid, and compost of rice wastes in the growth and yield of two cultivars of dill under salt stress conditions // Advances in Natural and Applied Sciences. – 2018. – Vol. 12, No. 11. – P. 1–6.

155. Ekta N., Shailaja P., Pant S. C., Sandeep K., Pankaj B., Bengia M., Nautiyal B. P. Effect of organic manures and bio-fertilizers on growth, yield, quality and economics of broccoli (Brassica oleracea L. var. Italica Plenck) cv. Green head under high-hill conditions of Uttarakhand // International Journal of Advanced Biological Research. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – P. 96–100.

156. Al-Taey D. K. A., Al-Janabi A. S. H., Rachid A. M. Effect of water salinity, organic and minerals fertilization on growth and some nutrients elements in cabbage (Brassica oleracea var. apitate) // Babylon Journal of Pure and Applied Science. – 2017. – Vol. 25, No. 6. – P. 232–248.

157. López-Valdez F., Fernández-Luqueño F., Luna-Guido M. L., Marsch R., Olade-Portugal V., Dendooven L. Microorganisms in sewage sludge added to an extreme alkaline saline soil affect carbon and nitrogen dynamics // Applied Soil Ecology. – 2010. – Vol. 45, No. 3. – P. 225–231.

158. Alagöz Z., Yilmaz E. Effects of different sources of organic matter on soil aggregate formation and stability: a laboratory study on a Lithic Rhodoxeralf from Turkey // Soil and Tillage Research. – 2009. – Vol. 103. – P. 419–424.

159. Gao H. J., Luo G., Lin B. The progress of humic acid on conservation and remediation of tobacco-growing soil and tobacco leaf quality in China // Humic Acid. – 2017. – No. 2. – P. 16–20.

160. Floch C., Capowiez Y., Criquet S. Enzyme activities in apple agroecosystems: how are they affected by management strategy and soil properties // Soil Biology and Biochemistry. – 2009. – Vol. 41, No. 1. – P. 61–68.

161. Aon M. A., Colaneri A. C. Temporal and spatial evolution of enzymatic activities and physico-chemical properties in an agricultural soil // Applied Soil Ecology. – 2001. – Vol. 18. – P. 255–270.

162. Degens B. P., Schipper L. A., Sparling G. P., Vojvodic-Vukovic M. Decreases in organic C reserves in soils can reduce the catabolic diversity of soil microbial communities // Soil Biology and Biochemistry. – 2000. – Vol. 32, No. 2. – P. 189–196.

163. Zhong W., Gu T., Wang W., Zhang B., Lin X., Huang Q., Shen W. The effects of mineral fertilizer and organic manure on soil microbial community and diversity // Plant and Soil. – 2010. – Vol. 326. – P. 511–522.

164. Denef K., Roobroeck D., Wadu M. C. M., Lootens P., Boeckx P. Microbial community composition and rhizodeposit-carbon assimilation in differently managed temperate grassland soils // Soil Biology and Biochemistry. – 2009. – Vol. 41, No. 1. – P. 144–153.

165. Hu J., Lin X., Wang J., Dai J., Chen R., Zhang J., Wong M. H. Microbial functional diversity, metabolic quotient, and invertase activity of a sandy loam saoil as affected by long-term application of organic amendment and mineral fertilizer // Journal of Soils and Sediments – 2011. – Vol. 11. – P. 271–280.

166. Hayat R., Ali S., Amara U., Khalid R., Ahmed I. Soil beneficial bacteria and their role in plant growth promotion: A review // Annals of Microbiology. — 2010. — Vol. 60. — P. 579–598.

167. Chen M., Li X., Yang Q., Chi X., Pan L., Chen N.A., Yu S. Dynamic succession of soil bacterial community during continuous cropping of peanut (Arachis hypogaea L.) // PLoS ONE. — 2014. — Vol. 9. — No. 7.

168. Ferreira E.P.D.B., Stone L.F., Stone L.F. Population and microbial activity of the soil under an agro-ecological production system // Revista Ciência Agronômica. — 2017. — Vol. 48. — No. 1. — P. 22–31.

169. Akimbekov N., Qiao X., Digel I., Abdieva G., Ualieva P., Zhubanova A. The effect of leonardite-derived amendments on soil microbiome structure and potato yield // Agriculture. — 2020. — Vol. 10. — Art. 147. https://doi.org/10.1038/s41598-023-44921-x.

170. Polish Brown Coal (Ed.). Mine Brown Coal “Bełchatów”. — Bełchatów: KWB, 1990. — P. 1–44. (In Polish).

171. Mastalerz V.J., Orphan J., Sessions J.M.E., Trembath-Reichert K.S.D., Feakins J., Dawson K.S., Eiler J.M. Methoxyl stable isotopic constraints on the origin and limits of coal-bed methane // Science. — 2021. https://doi.org/10.1126/science.abg0241.

172. Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M. Dynamic molecular structure of plant-derived black carbon (biochar) // Environmental Science & Technology. — 2010. — Vol. 44. — P. 1247–1253.

173. O'Keefe J.M.K., Bechtel A., Christanis K., Dai S., DiMichele W.A., Eble C.F., Esterle J.S., Mastalerz M., Raymond A.L., Valentim B.V., et al. On the fundamental difference between coal rank and coal type // International Journal of Coal Geology. — 2013. — Vol. 118. — P. 58–87.

174. Xu D., Li X., Chen J., Li J. Research progress of soil and vegetation restoration technology in open-pit coal mine: A review // Agriculture. — 2023. — Vol. 13.

175. Chen Y., Camps-Arbestain M., Shen Q., Singh B., Cayuela M.L. The long-term role of organic amendments in building soil nutrient fertility: A meta-analysis and review // Nutrient Cycling in Agroecosystems. — 2018. — Vol. 111. — P. 103–125.

176. Symanowicz B., Toczko B. Brown coal waste in agriculture and environmental protection: A review // Sustainability. — 2023. — Vol. 15. https://doi.org/10.3390/su151813371.

177. Synytsyna A.O., Karnozhitsiy P.V., Miroshnichenko D.V., Bilets D.Y. The use of brown coal in Ukraine to obtain water-soluble sorbents // Geology. — 2022. — Vol. 4. — P. 5–10.

178. Zhao Y., Naeth M.A. Application timing optimization of lignite-derived humic substances for three agricultural plant species and soil fertility // Journal of Environmental Quality. — 2022. — Vol. 51. — P. 1035–1043.

179. Votolin K.S., Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Shpakodraev K.M., Ismagilov Z.R. Structural-group composition and biological activity of brown coal fulvic acids // Solid Fuel Chemistry. — 2022. — Vol. 56. — P. 418–425.

180. Uzinger N., Rékási M., Draskovits E., Anton A. Stabilization of Cr, Pb, and Zn in soil using lignite // Soil Sediment Contamination: An International Journal. — 2014. — Vol. 23. — P. 270–286.

181. Eswaran S.V. Value-added products from soil, brown coal, and composted city solid waste // Frontiers in Sustainable Food Systems. — 2021. — Vol. 5.

182. Marat, A.K. Development of Biochar to Improve Soil Health and Increase Potato Yields // International Journal of Design & Nature and Ecodynamics. – 2023. – Vol. 18, No. 1. – P. 225–230. https://doi.org/10.18280/ijdne.180129.

183. Kukhar E.V., Yermagambet B.T., Kassenova Zh.M., Kazankapova M.K., Nurgaliyev N.U., Bailina G.E. Impact of humic acid on growth, development and productivity of corn hybrid under conditions of Northern Kazakhstan // News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Agricultural Sciences. — 2020. — Vol. 4. — No. 442. — P. 14–21. https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.59.

184. Konysbaeva D., Yermagambet B., Kassenova Z., Gorbulya V., Kazankapova M., Khaimuldinova A. Physico-chemical parameters of humic

substances of brown coal and their effect on the growth of Phoenix dactylifera L. // Online Journal of Biological Sciences. — 2023. — Vol. 23. — No. 4. — P. 504–510. https://doi.org/10.3844/ojbsci.2023.504.510.

185. Symanowicz B., Becher M., Jaremko D., Toczko M., Toczko R., Krasuski S. The delayed effect of low-energy lignite organic matter on the treatment optimization of Zea mays L. grown for silage // Agriculture. — 2022. — Vol. 12. — Art. 1639.

186. Saha B.K., Rose M.T., Wong V., Cavagnaro T.R., Patti A.F. Brown coal–urea blend for increasing nitrogen use efficiency and biomass yield // Proceedings of the International Nitrogen Initiative Conference “Solutions to Improve Nitrogen Use Efficiency for the World”. — Melbourne, Australia, 4–8 December 2016. — P. 4–8.

187. De Barros J.A., de Medeiros E., da Costa D.P., Duda G.P., de Sousa Lima J.R., dos Santos U.J., Antonino A.C., Hammecker C. Human disturbance affects enzyme activity, microbial biomass and organic carbon in tropical dry sub-humid pasture and forest soils // Archives of Agronomy and Soil Science. — 2019. — Vol. 66. — P. 458–471.

188. Eyheraguibel B., Silvestre J., Morard P. Effects of humic substances derived from organic waste enhancement on the growth and mineral nutrition of maize // Bioresource Technology. — 2008. — Vol. 99. — P. 4206–4212.

189. Symanowicz B., Kalembasa S., Jaremko D., Niedbała M. Polish brown coals waste — potential source of plants nutrients // Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Sectio E: Agricultura. — 2013. — Vol. 68. — P. 21–27. (In Polish).

190. Kalembas S., Symanowicz B. The changes of molybdenum and cobalt contents in biomass of goat’s rue (Galega orientalis Lam.) // Fresenius Environmental Bulletin. — 2009. — Vol. 18. — P. 1150–1153.

191. Maciejewska A. Study of properties and fertility of sandy soil after application of an unconventional fertilizer obtained from lignite: habilitation thesis // Acta Agrobotanica Agricultura Sup. – 1994. – Vol. 56. – P. 1–67.

192. Symanowicz B., Toczko R. Brown coal waste in agriculture and environmental protection: a review // Sustainability. – 2023. – Vol. 15. https://doi.org/10.3390/su151813371.

193. Diacono M., Montemurro F. Long-term effects of organic amendments on soil fertility: a review // Agronomy for Sustainable Development. – 2010. – Vol. 30. – P. 401–422.

194. Chen Y., Camps-Arbestain M., Shen Q., Singh B., Cayuela M. L. The long-term role of organic amendments in building soil nutrient fertility: a meta-analysis and review // Nutrient Cycling in Agroecosystems. – 2018. – Vol. 111. – P. 103–125. https://doi.org/10.1007/s10705-017-9903-5.

195. Hong X., Gao M. J., Su S., Li Z., Luo R., Duan R., Wang Y., Bai X., Zeng X. Effects of different green manure treatments on soil apparent N and P balance under a 3-year double rice cropping system // Soils and Sediments. – 2018. – Vol. 19. – P. 73–80. https://doi.org/10.1007/s11368-018-2049-5.

196. Onagwu B. O. Organic amendments applied to a degraded soil: short-term effects on soil quality indicators // African Journal of Agricultural Research. – 2019. – Vol. 14, No. 9. – P. 218–225. https://doi.org/10.5897/AJAR2018.13457.

197. Malik Z., Yutong L., ShengGao L., Abassi G. H., Ali S., Khan M. I., Kamran M., Jamil M., Al-Wabel M., Rizwan M. Effect of biochar and quicklime on growth of wheat and physicochemical properties of Ultisols // Arabian Journal of Geosciences. – 2018. – Vol. 11, No. 496. https://doi.org/10.1007/s12517-018-3863-1.

198. Song Y. J., Zhang X. L., Ma B., Chang S. X., Gong J. Effect of biochar addition on the dynamics of ammonia oxidizers and nitrification in microcosms of a coastal alkaline soil // Biology and Fertility of Soils. – 2014. – Vol. 50. – P. 321–332.

199. Akimbekov N., Digel I., Tastambek K., Tagayev K., Bastaubayeva S., Marat A. Utilization of humic-loaded fly ash as a slow-release amendment for soil quality improvement // ES Materials & Manufacturing. – 2023. https://doi.org/10.30919/esmm967.

200. Bobo A. E., Manyuchi M. M., Sukdeo N. Production of bio fertilizer from blending coal fly ash and vermicompost // Proceedings of the 3rd South American International Industrial Engineering and Operations Management Conference, Asuncion, Paraguay, July 19–21, 2022.

201. Baltazar M., Correia S., Guinan K. J., Sujeeth N., Bragança R., Gonçalves B. Recent advances in the molecular effects of biostimulants in plants // Annual Review of Biomolecules. – 2021. – Vol. 11. https://doi.org/10.3390/biom11081096.

202. Capstaff, N.M., Morrison, F., Cheema, J., Brett, P., Hill, L., Muñoz-García, J.C., Khimyak, Y.Z., Domoney, C., Miller, A.J. Fulvic Acid Increases Forage Legume Growth Inducing Preferential Up-Regulation of Nodulation and Signalling-Related Genes. // Journal of Experimental Botany. – 2020. – Vol. 71. – P. 5689–5704.

203. Nardi S., Pizzeghello D., Schiavon M., Ertani A. Plant biostimulants: physiological responses induced by protein hydrolysate-based products and humic substances in plant metabolism // Scientia Agricola. – 2016. – Vol. 73, No. 1. – P. 18–23. https://doi.org/10.1590/0103-9016-2015-0006.

204. Quaggiotti S., Ruperti B., Pizzeghello D., Francioso O., Tugnoli V., Nardi S. Effect of low molecular size humic substances on nitrate uptake and expression of genes involved in nitrate transport in maize (Zea mays L.) // Journal of Experimental Botany. – 2004. – Vol. 55, No. 398. – P. 803–813. https://doi.org/10.1093/jxb/erh085.

205. Iftikhar A., Rana U. S., Muhammad Q., Muhammad S., Ahmad S. K., Muhammad Y. Humic acid and cultivar effects on growth, yield, vase life, and corm characteristics of gladiolus // Chilean Journal of Agricultural Research. – 2013. – Vol. 73, No. 4. https://doi.org/10.4067/S0718-58392013000400002.

206. Sible C. N., Seebauer J. R., Below F. E. Plant biostimulants: a categorical review, their implications for row crop production, and relation to soil

health indicators // Agronomy. – 2021. – Vol. 11. https://doi.org/10.3390/agronomy11071297.

207. Yang F., Tang C., Antonietti M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms // Chemical Society Reviews. – 2021. – Vol. 50. – P. 6221–6239. https://doi.org/10.1039/D0CS01363C.

208. Castro T. V., Barbara R. L. L., Tavares O. C. H., Mello D. F., Pereira E. G. Humic acids induce a eustress state via photosynthesis and nitrogen metabolism leading to a root growth improvement in rice seedlings // Plant Physiology and Biochemistry. – 2021. – Vol. 162. – P. 171–184. https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.02.043.

209. Gollenbeek L., Van der Weide R. Prospects for humic acid products from digestate in the Netherlands // Report WPR-867. – 2020. – P. 5–40. https://doi.org/10.18174/541280.

210. Rose M. T., Patti A. F., Little K. R., Brown A. L., Jackson W. R., Cavagnaro T. R. A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture // Advances in Agronomy. – 2014. – Vol. 124. – P. 37–89. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4.

211. Zhou L., Monreal C. M., Xu S., McLaughlin N. B., Zhang H., Hao G. Effect of bentonite–humic acid application on the improvement of soil structure and maize yield in a sandy soil of a semi-arid region // Geoderma. – 2019. – Vol. 338. – P. 269–280. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.12.0014.

212. Piccolo A., Pietramellara G., Mbagwu J. S. C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability // Geoderma. – 1997. – Vol. 75. – P. 267–277. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00092-4.

213. Albiach R., Canet R., Pomares F., Ingelmo F. Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendments to a horticultural soil // Bioresource Technology. – 2001. – Vol. 76. – P. 125–129. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00090-0.

214. Mukherjee A., Lal R., Zimmerman A. R. Impacts of 1.5-year field aging on biochar, humic acid, and water treatment residual amended soil // Soil Science. – 2014. – Vol. 179. – P. 333–339. https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000076.

215. Thompson R. L. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2018. – Vol. 143. – P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.009.

216. Dai S. et al. Mineral matter and potentially hazardous elements in coals from Huainan coalfield, Anhui, China // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 90–91. – P. 1–20. https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.012.

217. Dong L., Yuan Q., Yuan H. Study on combustion characteristics of blends of anthracite and bituminous coal // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – P. 2402–2407. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.05.027.

218. Zsolnay A., Baigar E., Jimenez M., Steinweg B., Saccomandi F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying // Chemosphere. – 1999. – Vol. 38. – P. 45–50. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00166-0.

219. Тереніц Е. З. Практикум по микробиологии. – М.: Дрофа, 2004. – 256 с.

220. Ilangumaran G., Smith D. L. Plant growth promoting rhizobacteria in amelioration of salinity stress: a systems biology perspective // Frontiers in Plant Science. – 2017. – Vol. 8. https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01768.

221. Çakmakçı R., Kantar F., Şahin F. Effect of N2-fixing bacterial inoculations on yield of sugar beet and barley // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. – 2001. – Vol. 164. – P. 527–531.

222. Çakmakçı R., Dönmez F., Aydın A., Şahin F. Growth promotion of plants by plant growth-promoting rhizobacteria under greenhouse and two different field soil conditions // Soil Biology and Biochemistry. – 2006. – Vol. 38. – P. 1482–1487. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.09.019.

223. Wang S., Zhu H. Interactions between humic acid and surfactants of different charge type // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – Vol. 315. – P. 41–46. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.034.

224. Chassapis K., Roulias M., Vrettou E., Fili D., Zervaki M. Bionanocomposites for environmental applications // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2010. – Vol. 2010. https://doi.org/10.1155/2010/457964.

225. Sebai T. E. et al. Biological control of date palm root rot disease by antagonistic fungi // Pest Management Science. – 2010. – Vol. 66. – P. 988–995. https://doi.org/10.1002/ps.1971.

226. Wilke B.-M. Soil ecological aspects of soil bioremediation // In: Monitoring and Assessing Soil Bioremediation. – Springer, 2005. – P. 47–95. https://doi.org/10.1007/3-540-28904-6_3.

227. Brandt M. J., Johnson K. M., Elphinston A. J., Ratnayaka D. D. Twort's Water Supply (Seventh Edition). – Boston: Butterworth-Heinemann, 2017. – P. 65–116. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00003-X.

228. Voroney P. Soil organic matter dynamics: overview and modelling // In: Horse Pasture Management. – Academic Press, 2019. – P. 65–79. https://doi.org/10.1016/B978-0-1-812919-7.00004-4.

229. Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods / Eds. Pansu M., Gautheyrou J. – Berlin: Springer, 2006. – 579 p. – ISBN 978-3-540-31211-6.

230. Shah R. N. Nitrate–nitrogen determination – a critical review // Communications in Soil Science and Plant Analysis. – 1994. – Vol. 25. – P. 2841–2869. https://doi.org/10.1080/00103629409369229.

231. Jakmunee J., Junsomboon J. Determination of available phosphorus in soil by using a new extraction procedure and a flow injection amperometric system // Talanta. – 2009. – Vol. 79. – P. 1076–1080. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.010.

232. Liao X., Zhao D., Yan X. Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 193. – P. 164–170. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.092.

233. Zhan W., Wu L., Zhou J., Liang T., Jiang T. // Journal of Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 22. – P. 607–614. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60139-X.

234. Phillips L. A., Greer C. W., Farrell R. E., Germida J. J. Field-scale assessment of microbial communities in a phytoremediation study // Applied Soil Ecology. – 2012. – Vol. 52–53. – P. 56–64. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.10.009.

235. Obusan M. C. M. et al. Physico-chemical quality and physiological profiles of microbial communities in freshwater systems of Mega Manila, Philippines // Data. – 2023. – Vol. 8, No. 3. https://doi.org/10.3390/data8030086.

236. Siles J. A., Rachid C. T., Sampedro I., García-Romera I., Tiedje J. M. Soil microbial communities and their response to biochar amendment in Mediterranean soils // PLoS ONE. – 2014. – Vol. 9, No. 6. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103035.

237. Cui H. et al. Soil respiration and microbial community structure in response to agricultural management // Agriculture, Ecosystems and Environment. – 2018. – Vol. 267. – P. 165–173. https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.08.017.

238. Feleafel M. N., Abd El-Kader, Shimaa M. Hassan. Minimizing NPK fertilizers by using starter fertilizers and humic acid through enhancing the growth, productivity and nutritional quality of potato // Journal of Horticultural Science & Ornamental Plants. – 2019. – Vol. 11, No. 3. – P. 214–221.

239. Вольф В. (1989). Химические методы анализа сельскохозяйственных продуктов. – М.: Агропромиздат. – 400 с.

240. El-Ghamry A. M., Awad M. E. M. Effect of humic acid, effective microorganisms and compost on potatoes in clayey soil // Journal of Agricultural Science, Mansoura University. – 2007. – Vol. 32, No. 9. – P. 7629–7639.

241. Sanli A., Karadogan T., Tonguc M. Effects of leonardite applications on yield and some quality parameters of potatoes (Solanum tuberosum L.) // Turkish Journal of Field Crops. – 2013. – Vol. 18, No. 1. – P. 20–26.

242. Singh R. P., Gupta A. K., Ibrahim M. H., Mittal A. Reviews in Environmental Science and Biotechnology. – 2010. – Vol. 9. – P. 345–358. https://doi.org/10.1007/s11157-010-9218-3.

243. Ahmad G., Khan A. A., Mohamed H. I. Effects of humic acid on physiological parameters of plants // Environmental Science and Pollution Research International. – 2021. – Vol. 28. – P. 17068–17083. https://doi.org/10.1007/s11356-020-12029-8.

244. Srinivasa Rao C., Ghosh S. K., Kumar V. Circular Economy and Fly Ash Management / Eds. Springer Singapore. – Singapore, 2020. – P. 27–46. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0014-5_3.

245. Pandey V. C., Singh J. S., Kumar A., Tewari D. D. Impact of fly ash on soil and plant responses: a review // Clean – Soil, Air, Water. – 2010. – Vol. 38. – P. 1116–1123. https://doi.org/10.1002/clen.201000178.

246. СТ РК EN 450-1:2020. Зола-уноса для производства бетона. Часть 1. Определение, технические характеристики и показатели соответствия.

247. Goga Firuta, Dudric Roxana, Cormos Calin, Imre Florica, Bizo Liliana, Misca Radu. Fly ash from thermal power plant, raw material for glass-ceramic // Environmental Engineering and Management Journal. – 2013. – Vol. 12, No. 2. – P. 337–342.

248. Ferraro J. R., Nakamoto K., Brown C. W. Introductory Raman Spectroscopy. – 2nd ed. – Academic Press, 2003. – 434 p.

249. S. Yoriya, P. Tepsri. Separation process and microstructure-chemical composition relationship of cenospheres from lignite fly ash produced from coal-fired power plant in Thailand // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10, No. 16. https://doi.org/10.3390/app10165521.

250. Bada S., Potgieter-Vermaak S. Evaluation and treatment of coal fly ash for adsorption application // Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. – 2008. – Vol. 7. – P. 29–42.

251. Agus Taufiq, Pratikno Hidayat, Arif Hidayat. Modified coal fly ash as low-cost adsorbent for removal reactive dyes from batik industry // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 154. https://doi.org/10.1051/matecconf/201815401037

252. Huculak-Mączka M., Hoffmann K., Hoffmann J. Coal fly ash as a soil amendment: ecological and toxicological assessment // Journal of Soils and Sediments. – 2018. – Vol. 18. – P. 2868–2880. https://doi.org/10.1007/s11368-017-1907-x.

253. Dong J. L., Yang J. S., Liu Y. L., Wang E. T., Wang X., Chen W. // European Journal of Soil Biology. – 2008. – Vol. 44. – P. 166–171. https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.07.002.

254. Zhang L., Yuan Y., Li B., Zhao B. Characterization of ultrafiltration-fractionated humic acid derived from Chinese weathered coal by spectroscopic techniques // Molecules. – 2011. – Vol. 16. – P. 1033–1050. https://doi.org/10.3390/molecules16021033.

255. González-Vila F. J., Martín F., del Río J. C., Fründ R., Steelink C. Structural relations between lignin and humic acids: evidence from analytical pyrolysis, carbon-13 NMR and CuO oxidation // Science of the Total Environment. – 1992. – Vol. 117–118. – P. 345–354. https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90100-7.

256. Nasir S., Sarfaraz T. B., Verheyen T. V., Chaffee A. L. Characterization of low-rank coal-derived humic acids // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 983–991.

257. Jiang F., Li Y., Deng H., Xu R. Effect of humic acid molecular structures on adsorption of heavy metals // Fuel. – 2013. – Vol. 103. – P. 639–645. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.030.

258. Manzak A., Kursun C., Yildiz Y. Extraction and characterization of humic acids from Turkish lignites // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – Vol. 81. – P. 14–20.

259. Qin X.-q., Zhou B., Wang H., Wang Z. Dissolved organic matter composition in groundwater and its response to agricultural activities // Aquatic

Geochemistry. – 2020. – Vol. 26. – P. 71–88. https://doi.org/10.1007/s10498-019-09366-7.

260. Fleck J. A., Bossio D. A., Fujii R. Dissolved organic carbon and disinfection by-product precursor release from managed peat soils // Journal of Environmental Quality. – 2004. – Vol. 33, No. 2. – P. 465–475. https://doi.org/10.2134/jeq2004.4650.

261. Korak J. A., Wert E. C., Rosario-Ortiz F. L. Evaluating fluorescence spectroscopy as a tool to characterize cyanobacteria intracellular organic matter upon simulated release and oxidation in natural water // Water Research. – 2015. – Vol. 68. – P. 432–443. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.046.

262. Chen H., Zheng B., Song Y., Qin Y. Correlation between molecular absorption spectral slope ratios and fluorescence humification indices in characterizing CDOM // Aquatic Sciences. – 2011. – Vol. 73. – P. 103–112. https://doi.org/10.1007/s00027-010-0164-5.

263. Hansen A. M., Kraus T. E. C., Pellerin B. A., Fleck J. A., Downing B. D., Bergamaschi B. A. Optical properties of dissolved organic matter: insights into biogeochemical processes in aquatic ecosystems // Limnology and Oceanography. – 2016. – Vol. 61. – P. 1015–1032. – https://doi.org/10.1002/Ino.10270.

264. Sorlin P., Brivet E., Jean-Pierre V., Aujoalut F., Besse A., Dupont C., Chiron R., Jumas-Bilak E., Menetrey Q., Marchandin H. Prevalence and variability of siderophore production in the Achromobacter genus // Microbiology Spectrum. — 2023. https://doi.org/10.1128/spectrum.02953-23.

265. Qian Song, Xun Deng, Ruiging Song, Xiaoshuang Song. Three Plant Growth-Promoting Rhizobacteria Regulate the Soil Microbial Community and Promote the Growth of Maize Seedlings // Journal of Plant Growth Regulation. — 2023. — Vol. 42. — P. 7418–7434.

266. Srivastava Kumar Alok, Saxena Pragya, Sharma Anjney, Srivastava Ruchi, Jamali Hena, Bharati Pratap Akhilendra, Yadav Jagriti, Srivastava Kumar Anchal, Kumar M., Chakdar Hillol, Kashyap Lal Prem, Saxena Kumar Anil. Draft genome sequence of a cold-adapted phosphorus-solubilizing Pseudomonas koreensis P2 isolated from Sela Lake, India // 3 Biotech. — 2019. — Vol. 9.

267. Ma Ying, Rajkumar Mani, Freitas Helena. Inoculation of plant growth promoting bacterium Achromobacter xylosoxidans strain Ax10 for the improvement of copper phytoextraction by Brassica juncea // Journal of Environmental Management. — 2010. — Vol. 92. — P. 831–837. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.01.014.

268. Prado A.G.S., Pertusatti J., Nunes A.R. Protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular conformation // Journal of the Brazilian Chemical Society. — 2011. — Vol. 22. — P. 1478–1483. https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000800011.

269. Singh R.P., Gupta A.K., Ibrahim M.H., Mittal A.K. // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. — 2010. — Vol. 9. — P. 345–358. https://doi.org/10.1007/s11157-010-9218-3.

270. Ahmad G., Khan A.A., Mohamed H.I. // Environmental Science and Pollution Research. — 2021. — Vol. 28. — P. 17068–17083. https://doi.org/10.1007/s11356-020-12029-8.

271. Srinivasa Rao C., Ghosh S.K., Kumar V. (eds.). Circular Economy and Fly Ash Management. — Singapore: Springer, 2020. — P. 27–46. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0014-5_3.

272. Pandey V.C., Singh J.S., Kumar A., Tewari D.D. // CLEAN – Soil, Air, Water. — 2010. — Vol. 38. — P. 1116–1123. https://doi.org/10.1002/clen.201000178.

273. Das T., et al. // International Journal of Coal Science & Technology. — 2021. — Vol. 8. — P. 1479–1490. https://doi.org/10.1007/s40789-021-00441-5.

274. Wang S., Ma Q., Zhu Z.H. Characteristics of coal fly ash and adsorption application // Fuel. — 2008. — Vol. 87. — P. 3469–3473. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.022.

275. Schnitzer M., Kodama H., Ripmeester J.A. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis // Soil Science Society of America Journal. — 1991. — Vol. 55. — No. 3. — P. 745–750. https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500030018x.

276. Singh B., Ganapatnam V.P., Subramaniam K.V.L., Biermack J. Method for direct determination of glassy phase dissolution in hydrant fly ash–cement system using X-ray diffraction // Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – Vol. 99, No. 1. – P. 145–152. https://doi.org/10.1111/jace.14486.

277. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4, № 4. – С. 316–328.

278. Майконов А.М., Абдылов А.М., Ниязбекова С.С., Алдабергенов Р.К., Пегенов Л.Н. Исследование химического состава летучей золы и ее влияние на прочность цементного камня // Химия. География. Экология серии гумантандық ЕҰУ Хабаршысы. – 2013. – № 3(44). – С. 42–50.

279. Zorić D., Lazar D., Rudic O., Radeka M. Thermal conductivity of lightweight aggregate based on coal fly ash // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – Vol. 104, No. 1. – P. 187–191. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2339-x.

280. Li F., Qi T., Zhang G., Lin X., Li X., Men S., Liu H., Zhang Z., Huang Z. Responses of soil microbial community activities and soil physicochemical properties to coal fly ash amendment // Annals of Microbiology. – 2024. – Vol. 74, No. 1. – P. 1–16.

281. Alehyen S., Zerzouri M., Elaouani M., Achouri M.E., Taibi M. Porosity and fire resistance of fly ash–based geopolymers // Journal of Materials Science and Engineering (JMES). – 2020. – Vol. 8, No. 10. – P. 3676–3689.

282. Zhang P., Li Y., Zhang S., Wang T. Preparation and characterization of mesoporous biochar for enhancing adsorption capacity // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 10. – P. 2517. https://www.mdpi.com/1996-1944/14/10/2517.

283. Jiang F.F., Yang C.C., Su D.C., Wong J.W.C. Influence of fly ash amendment on soil microbial activity and nutrient status // Environmental Technology. – 1999. – Vol. 20, No. 6. – P. 645–649. https://doi.org/10.1080/09593332008616860.

284. 282. Lombard K., et al. Effect of fly ash on soil properties and microbial communities // Applied and Environmental Soil Science. – 2011. – Vol. 2011. – P. 475185. https://doi.org/10.1155/2011/475185.

285. Shrestha R.K., Lal R. Ecosystem carbon budgeting and soil carbon sequestration in reclaimed mine soils // Environment International. – 2006. – Vol. 32, No. 6. – P. 781–796. https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.001.

286. Tsadilas C., Samaras V., Evangelou E., Shaheen S.M. Influence of fly ash application on soil properties and crop yield // International Journal of Coal Science & Technology. – 2014. – Vol. 1, No. 2. – P. 221–226. https://doi.org/10.1007/s40789-014-0027-0.

287. Singh S., Roychowdhury R., Mukherjee A., Kaur H., Kaur R., Jagota N., Sandhu S., Kumar V., Gupta M., Ahn Y.H., Meshram V., Sharma A. Impact of species-specific plant growth-promoting rhizobacteria (PGPR) on maize (Zea mays): Phenotypic and biochemical diversity // Plants (Basel). – 2024. – Vol. 13, No. 15. – P. 2075. https://doi.org/10.3390/plants13152075.

288. Huntley B.J. Ecology of Angola: Terrestrial biomes and ecoregions // In: Huntley B.J. (Ed.) Ecology of Angola. – Cham: Springer International Publishing, 2023. – P. 127–147. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18923-4_6.

289. Hakro M.R., et al. Development and characterization of fly ash–based composite materials // Materials (Basel). – 2022. – Vol. 15, No. 6. – P. 2138. https://doi.org/10.3390/ma15062138.

290. Casey B. et al. Marine and Petroleum Geology. – 2013. – Vol. 44. – P. 256–263. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.04.008.

291. Adriano D. C., Weber J. T. Journal of Environmental Quality. – 2001. – Vol. 30. – P. 596–601. https://doi.org/10.2134/jeq2001.302596x.

292. Nihalani S. A., Mishra D. Y., Meeruty A. M. Mercury // Circular Economy and Fly Ash Management. – Springer, 2020. – P. 1–11.

293. Aradottir A.L., D. Hagen. Advances in Agronomy / Ed. D. L. Sparks. – Academic Press, 2013. – Vol. 120. – P. 173–222. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407686-0.00003-8.

294. Chi Yihan, Peng Lei, Tam Nora Fung-yee, Lin Qinru, Liang Hebin, Li Wai Chin, Ye Zhihong. Effects of fly ash and steel slag on cadmium and arsenic accumulation in rice grains and soil health: a field study over four crop seasons in Guangdong, China // Geoderma. – 2022. – Vol. 419. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115879

295. Xu Dong, Puhui Ji, Wang Lu, Zhao Xiongf ei, Huang Xunrong, Zhao Hanghang, Liu Fuhao. Effect of modified fly ash on environmental safety of two soils contaminated with cadmium and lead // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2021. – Vol. 215. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112175

296. Burns R. G., Dick R. P. Enzymes in the Environment: Activity, Ecology, and Applications. – CRC Press, 2002.
297. Datta R., Meena R. S., Pathan S. I., Ceccherini M. T. Carbon and Nitrogen Cycling in Soil. – Springer, 2019.
298. Meena A., Rao K. S. Ecological Processes. – 2021. – Vol. 10, No. 16. https://doi.org/10.1186/s13717-021-00288-3.
299. Huang M., Yang L., Qin H., Jiang L., Zou Y. Field Crops Research. – 2013. – Vol. 154. – P. 172–177. https://doi.org/10.1016/j.fcr.2013.08.010.
300. Ullah S. et al. Partial substitution of urea with biochar induced improvements in soil enzymes activity, ammonia-nitrite oxidizers, and nitrogen uptake in the double-cropping rice system // Microorganisms. – 2023. – Vol. 11. https://doi.org/10.3390/microorganisms11020527.
301. Datta R., Meena R. S., Pathan S. I., Ceccherini M. T. Carbon and Nitrogen Cycling in Soil. – Springer, 2019.
302. Burns R. G., Dick R. P. Enzymes in the Environment: Activity, Ecology, and Applications. – CRC Press, 2002.
303. Meena A., Rao K. S. Ecological Processes. – 2021. – Vol. 10, No. 16. https://doi.org/10.1186/s13717-021-00288-3.
304. Huang M., Yang L., Qin H., Jiang L., Zou Y. Field Crops Research. – 2013. – Vol. 154. – P. 172–177. https://doi.org/10.1016/j.fcr.2013.08.010.
305. Wang X. et al. Science of the Total Environment. – 2022. – Vol. 838. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156148.
306. Callaham M. A., Stanturf J. A. Soils and Landscape Restoration / Eds. J. A. Stanturf, M. A. Callaham. – Academic Press, 2021. – P. 39–62. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813193-0.00002-3.
307. Schutter M. E., Fuhrmann J. J. Soil Biology and Biochemistry. – 2001. – Vol. 33. – P. 1947–1958. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00123-7.
308. Li Z., et al. Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 888. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164244.
309. Kalam S. et al. Frontiers in Microbiology. – 2020. https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00000.
310. Banerjee S., Schlaeppi K., van der Heijden M. G. A. Nature Reviews Microbiology. – 2018. – Vol. 16. – P. 567–576. https://doi.org/10.1038/s41579-018-0024-1.
311. Yamada T., Sekiguchi Y. Microbes Environ. – 2009. – Vol. 24. – P. 205–216. https://doi.org/10.1264/jsme2.ME09115.
312. Yong Z. M. et al. Frontiers in Microbiology. – 2021. https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.00000.
313. Ussiri D. A. N., Reddy K. R., Lal R. Frontiers in Sustainable Food Systems. – 2022. https://doi.org/10.3389/fsufs.2022.972112.
314. Garrity G. M., Boone D. R., Castenholz R. W. The Prokaryotes: Volume 3. Archaea. Bacteria: Firmicutes, Actinomycetes. – 3rd ed. – New York: Springer, 2006. – P. 1099–1113. https://doi.org/10.1007/0-387-30743-5_48.

315. Sghaier H. ISME J. – 2016. – Vol. 10. – P. 21–29. https://doi.org/10.1038/ismej.2015.106.
316. Robertson T. M., Alzaabi A. Z., Robertson M. D., Fielding B. A. Nutrients. – 2018. – Nov 14. – Vol. 10 (11): 1764. https://doi.org/10.3390/nu10111764.
317. Man-hong Y., Lei Z., Sheng-tao X. Sci Rep. – 2020. – Vol. 10. https://doi.org/10.1038/s41598-020-63925-5.
318. Haverkort A. J., de Ruijter F. J., van Evert F. K., Conijn J. G., Rutgers B. Potato Research. – 2013. – Vol. 56. – P. 343–353. https://doi.org/10.1007/s11540-013-9247-8.
319. Ekin Z. Sustainability. – 2019. – Vol. 11. – P. 3417. https://doi.org/10.3390/su11123417.
320. Selladurai R., Purakayastha T. J. Journal of Plant Nutrition. – 2016. – Vol. 39. – P. 949–956. https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1055562.