

OBTAINING HUMATE-, NITROGEN AND MOLYBDENUM-CONTAINING LIQUID ORGANOMINERAL FERTILIZERS

U.Zh. Dzhusipbekov, G.O. Nurgalieva*, Z.K. Bayakhmetova, D. Duisenbai, U.B. Aksakalova

JSC A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The presence of humic substances (HS) and microelements in liquid organomineral fertilizers (LOMF) makes it possible to balance the mineral nutrition of plants and thereby increase the agricultural crops yield. The use of such fertilizers significantly increases the efficiency and reduces the costs of using mineral fertilizers. *The aim of this work* is to study the patterns of new types LOMF obtaining process, including macro- and microelements and physiologically active humic substances, and its composition and properties. *Methods.* Chemical analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, infrared spectroscopy. *Results and discussion.* The processes of synthesis of LOMF through the interaction of sodium humate and ammonium heptamolybdate tetrahydrate were studied. Analysis of obtained results showed the same nature of the composition dependence and properties of the obtained LOMF on time. It was found that increasing the time from 10 to 120 min leads to an increase in the yield of humic acids (HA^{daf}) to 40.08%, the N content to 4.62% and Mo to 0.17%, the amount of COOH to 1.80 mg-eq/g and OH_{phen} groups – up to 0.71 mg-eq/g. It has been shown that with an increase in S:L ratio from 0.3:100 to 0.7:100, the HA^{daf} decreases to 36.97%, and the N and Mo contents increase, respectively, to 6.0 and 0.37%. *Conclusion.* The regularities of the time influence and S:L ratios on the composition and properties of LOMF samples have been established. It has been shown that an increase in time and S:L ratio contributes to an increase in the content of N and Mo, the carboxyl and phenolic hydroxyl groups. The changes in these parameters have different effects on the HA^{daf} . The presence of HS, N, Mo, COOH and OH_{phen} groups in the resulting products allows them to be used in agriculture and for restoring soil fertility.

Key words: liquid organomineral fertilizers, sodium humate, ammonium heptamolybdate tetrahydrate, humic substances, nitrogen, molybdenum, carboxyl and phenolic group

*Dzhussipbekov Umirzak
Zhumasilovich*

*Doctor of Technical Sciences, Professor,
e-mail: jussipbekov@mail.ru*

Nurgalieva Gulzipa Oryntaevna

Doctor of Chemical Sciences, e-mail: N_gulzipa@mail.ru

*Bayakhmetova Zamira
Kenesbekovna*

Candidate of Chemical Sciences, e-mail: zamirabkz@mail.ru

Duisenbai Dulat

Junior researcher, e-mail: dulat_211@mail.ru

Aksakalova Ulzhan Bagzhanovna

Engineer, e-mail: ulzhan.9494@mail.ru

Citation: Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Duisenbai D., Aksakalova U.B. Obtaining humate-, nitrogen and molybdenum-containing liquid organomineral fertilizers. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 42-51. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.20>

ПОЛУЧЕНИЕ ГУМАТ-, АЗОТ И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нурғалиева, З.К. Баяхметова, Д.Дүйсенбай, У.Б.Аксакалова*

АО Институт химических наук имени А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан

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

Резюме. Наличие в составе жидких органоминеральных удобрений (ЖОМУ) гуминовых веществ (ГВ) и микроэлементов позволяет более полно сбалансировать минеральное питание растений и увеличить за счет этого урожайность сельскохозяйственных культур. Использование таких удобрений способствует значительному повышению эффективности и снижению затрат на применение минеральных удобрений. *Цель работы* - исследование закономерностей процесса получения новых видов ЖОМУ, включающих в себя макро- и микроэлементы и физиологически активные ГВ, изучение их состава и свойств. *Методы.* Применяли методы химического анализа, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасную спектроскопию. *Результаты и обсуждение.* В данной работе изучены процессы синтеза ЖОМУ путем взаимодействия гумата натрия и тетрагидрата гептамолибдата аммония. Анализ полученных результатов показал одинаковый характер зависимости состава и свойств полученных ЖОМУ от времени. Установлено, что повышение времени от 10 до 120 мин приводит к росту выхода гуминовых кислот (HA^{daf}) до 40.08%, содержания N – до 4.62% и Mo – до 0.17%, количество COOH – до 1.80 мг-экв/г и $\text{OH}_{\text{фен.}}$ -групп – до 0.71 мг-экв/г. Показано, что при увеличении соотношений Т:Ж от 0.3:100 до 0.7:100 выход HA^{daf} уменьшается до 36.97%, а содержания N и Mo возрастает соответственно до 6.0 и 0.37%. *Заключение.* Установлены закономерности влияние времени и соотношений Т:Ж на состав и свойства синтезированных образцов ЖОМУ. Показано, что повышение времени и соотношении Т:Ж способствует увеличению содержания N и Mo, количества карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. Выявлено, что изменение указанных параметров по разному влияют на выход HA^{daf} . Наличие в составе полученных продуктов ГВ, N, Mo, COOH и $\text{OH}_{\text{фен.}}$ -групп позволяет использовать их в сельском хозяйстве, а также для восстановления плодородия почв.

Ключевые слова: жидкие органоминеральные удобрения, гумат натрия, тетрагидрат гептамолибдата аммония, гуминовые вещества, азот, молибден, карбоксильная и фенольная группа

<i>Джусипбеков Умирзак Жумаслилович</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Нурғалиева Гулзипа Орынтаевна</i>	<i>доктор химических наук</i>
<i>Баяхметова Замира Кенесбековна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Дүйсенбай Дулат</i>	<i>младший научный сотрудник</i>
<i>Аксакалова Улжан Бағжановна</i>	<i>Инженер</i>

1. Введение

В настоящее время в Казахстане проблема деградации земель и опустынивания является актуальной проблемой. От темпов опустынивания напрямую зависит продовольственная безопасность страны. Научно-обоснованное применение ЖОМУ, сбалансированных по содержанию гуминовых веществ, макро- и микроэлементов является одним из основных факторов увеличения урожайности сельскохозяйственных культур и воспроизводства плодородия почвы. Так, в работе [1] показано, что жидкие гуматсодержащие удобрения повышают урожайность и качество зерновых и технических культур, авторы [2, 3] указывают на повышения продуктивности пшеницы и ячменя в условиях водного дефицита.

Установлено, что ГВ [4, 5] активизируют метаболизм и размножение полезной почвенной микрофлоры, повышают защитный механизм растений к заболеваниям и неблагоприятным условиям среды, увеличивают устойчивость к водному стрессу. Молибден являясь эссенциальным микроэлементом для растений участвует в углеводном, азотном и фосфорном обменах [6], витаминно- и хлорофиллосинтезе, стимулирует фиксацию молекулярного азота клубеньковыми бактериями [7]. Мо также входит в состав нитрогеназы и нитратредуктазы [8, 9], отвечающие за восстановление нитратов до аммиака в растениях. Авторами [10] выявлена биологическая значимость Мо для бобовых культур. Исследования [11] показали, что Мо в условиях краткосрочной почвенной засухи способствует активизации процессов поступления азота в растения и его эффективному перераспределению между органами, а также повышает зимостойкость и засухоустойчивость пшеницы [12].

Проведенный по изучаемой теме обзор литературы показал, что большинство научных работ посвящено получению жидких минеральных и органических удобрений, при этом отсутствуют систематические физико-химические исследования процессов синтеза ЖОМУ.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование закономерностей процесса получения новых видов ЖОМУ, включающих в себя макро- и микроэлементы и физиологически активные ГВ, изучение их состава и свойств.

2. Экспериментальная часть

При выполнении экспериментов использовали гумат натрия, полученный из бурого угля Ой-Карагайского месторождения (Алматинской обл.) с содержанием в мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 46.15; зольность (A^{a}) – 32.11; влажность (W^{a}) – 8.12 и тетрагидрат гептамолибдата аммония с содержанием в мас. %: Мо – 54.30 и N – 6.70, марки «ч.д.а.».

Опыты проводили при температуре 40 °С в течение 10-120 мин при соотношении Т:Ж=0.3÷0.7:100 и концентрации гумата натрия 1.0%. В синтезированных образцах ЖОМУ химическим анализом определяли содержания N, выход свободных HA^{daf} и количество кислых функциональных групп [13-15]. Содержание молибдена определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой марки «ICAP PRO XP Duo» («Thermo Fisher Scientific», США).

Для получения ИК-спектров вещество (0.5-1.0 мг) вводили в навеску бромистого калия (0.25 мг), тщательно перемешивали и прессовали в таблетку. ИК-спектры образцов регистрировали в таблетках с KBr на ИК-Фурье-спектрометре «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне 4000-400 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [16-18].

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что увеличение времени взаимодействия гумата натрия с гептамолибдатом аммония от 10 до 120 мин (рисунок 1) в интервале исследуемых соотношений Т:Ж приводит к повышению выхода HA^{daf} , содержания N и Mo. Например, при соотношении Т:Ж=0.3:100 выход HA^{daf} возрастает от 36.28 до 40.08%, содержания N – от 3.12 до 4.62% и Mo – от 0.09 до 0.17%. Это связано с улучшением условий диффузии и возрастанием скорости взаимодействия исходных компонентов.

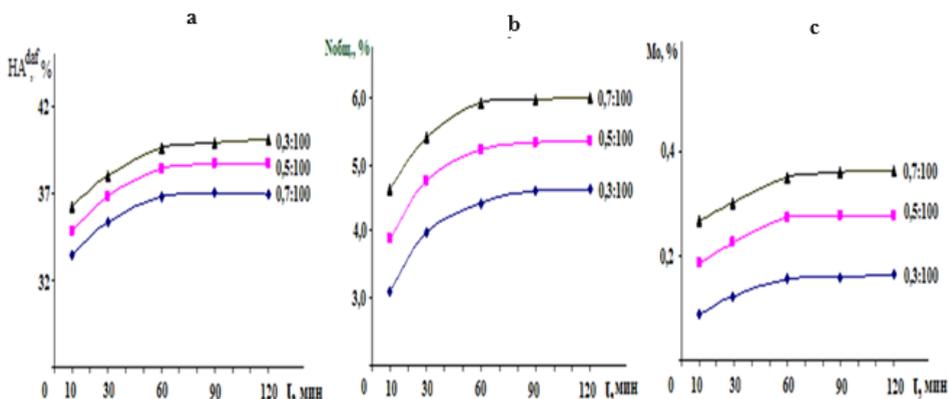


Рисунок 1 – Зависимость выхода гуминовых кислот (а), содержание азота (б) и молибдена (с) от времени при различных соотношениях Т:Ж.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что изменение соотношения Т:Ж по-разному влияет на состав синтезированных ЖОМУ (рисунок 1). Установлено, что при увеличении соотношения Т:Ж выход HA^{daf} уменьшается, а содержания N и Mo возрастает. Так, через 120 мин взаимодействия исходных компонентов при соотношениях Т:Ж=0.3:100 выход HA^{daf} составляет 40.08%, а при соотношениях Т:Ж=0.7:100 снижается до 36.97%. В этих же условиях содержания N и Mo соответственно достигает 6.0 и 0.37%. ГВ обладают сильной комплексообразующей способностью по отношению к р- и d-элементам [19, 20]. При смешивании растворов гумата натрия и многовалентного металла происходит обмен иона натрия на металл с выпадением осадка хелатного комплекса. При этом гуминовая кислота ведет себя как амфотерный ионообменник, у которого величина обменной емкости по катионам составляет около 4100 мг-экв/кг и по анионам 1500 мг-экв/кг. В этом случае все карбоксильные группы ГВ связаны с металлом, и комплекс в целом нерастворим. Однако, как нами установлено, при исследуемых соотношениях компонентов, хелатный комплекс не теряет растворимости. Так как, при указанных соотношениях используется не более 25-30% обменной емкости ГВ. Следует также отметить, что потребность растений в молибдене непосредственно связана с

обеспечением их азотом [7, 11]. Благодаря этому удастся повысить качество готовой продукции, количество белков, сахаров и витаминов.

Полифункциональность, высокая химическая активность и реакционность ГВ обуславливают возможность их использования в различных отраслях промышленности. Содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп играет важную роль в определении их активности [21, 22]. В ходе проведенных работ установлено, что повышение времени процесса способствует увеличению количества COOH и $\text{OH}_{\text{фен.}}$ -групп до 1.80 и 0.71 мг-экв/г соответственно (рисунок 2). Известно, что некоторые микроэлементы (Mn, Cr, Ni, Co, V, Mo, W, Cu, Sn, Bi) имеют сродство к ГВ и тесно с ним связаны [23], при этом гуминовые соединения вступают в ионные, донорно-акцепторные, гидрофобные взаимодействия.

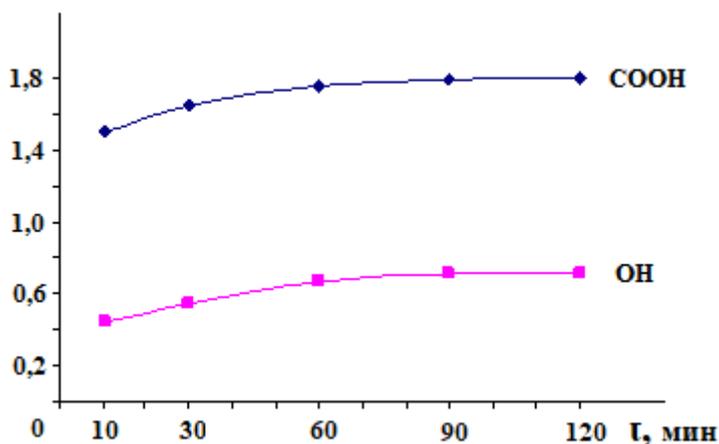
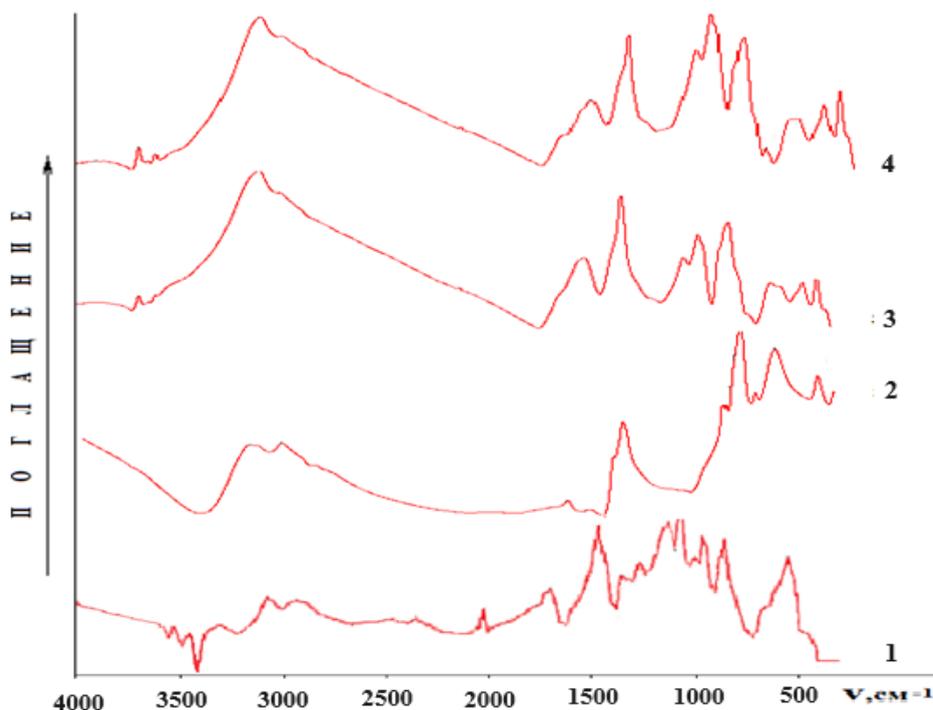


Рисунок 2 – Влияние времени на содержания функциональных групп

ИК-спектры исследуемых образцов (рисунок 3) имеют характерный облик и предоставляют определенные сведения о природе структурных фрагментов синтезированных ЖОМУ. В спектрах кроме сигналов, связанных с колебаниями групп атомов, содержащихся в изучаемых молекулах (гуминовых органических лигандов, аммония, воды) имеются так называемые область «отпечатков пальцев», положение полос поглощения в которых зависит от структуры молекулы [16-18]. Как видно из рисунка 3, спектры полученных соединений отличаются от спектров исходных компонентов, что свидетельствует о взаимодействии в исследуемой системе и образование новых соединений. В ИК-спектрах синтезированных образцов наблюдается полоса поглощения $\nu_{\text{ас}}$ колебаний COO^- - групп при $1580\text{-}1565\text{ см}^{-1}$, сильная полоса с максимумом при $1402\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ обусловлена $\nu_{\text{с}}$ колебаниями карбоксилат-ионов и δ колебаниями NH_4^+ -группы, поглощения при $1100\text{-}1030\text{ см}^{-1}$ соответствует δ колебаниям OH -групп первичных и вторичных спиртов. Полосы поглощения в области 890-

470 cm^{-1} характерны координационным связям карбоксильных, хиноидных и др. групп в комплексных соединениях. Усиление их интенсивности с повышением соотношений Т:Ж, а также уменьшение при этом рН подтверждает образования комплексов гуматов. На длинноволновом крыле обнаружены полосы ν колебаний ОН-групп в хелатных соединениях в области 3125-3120 cm^{-1} , при 3695-3600 cm^{-1} - несвязанных свободных групп ОН.



1 – гумат натрия, 2 – тетрагидрат гептамолибдата аммония, продукты, полученные при разных значениях времени, мин: 3 – 10, 4 – 120

Рисунок 3 – ИК-спектры исходных компонентов и синтезированных образцов ЖОМУ.

4. Заключение

Химическими и физико-химическими методами исследованы закономерности процесса получения ЖОМУ на основе гумата натрия и тетрагидрата гептамолибдата аммония. Изучены влияние времени и соотношений Т:Ж на состав и свойства синтезированных образцов ЖОМУ. Экспериментальные данные показали разную зависимость выхода HA^{daf} от времени и соотношений Т:Ж. При увеличении времени выход HA^{daf} повышается до 40.08%, а при повышении соотношений Т:Ж уменьшается до 36.97%. Установлено, что рост указанных параметров приводит к увеличению содержания N и Mo, количества карбоксильных и

фенольных гидроксильных групп. Увеличение содержания СООН и ОН_{фен.}-групп способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке, а также наличие ГВ, N и Мо указывает на возможность использования синтезированных ЖОМУ в сельском хозяйстве в качестве удобрений и для восстановления деградированных и опустыненных почв.

Финансирование: Работа выполнена по программе целевого финансирования научных исследований на 2023–2025 гг., осуществляемого Комитетом науки МНВО РК, по программе BR21882220.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ҚҰРАМЫНДА ГУМАТ-, АЗОТ ЖӘНЕ МОЛИБДЕН БАР СҰЙЫҚ ОРГАНОМИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ АЛУ

Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Нұрғалиева*, З.К. Баяхметова, Д. Дүйсенбай, Ұ.Б. Ақсақалова

Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

*E-mail: N_gulzira@mail.ru

Түйіндеме. Сұйық органоминералды тыңайтқыштарда (СОМТ) гуминді заттар (ГЗ) және микроэлементтердің болуы өсімдіктердің минералды қоректенуін неғұрлым толық теңестіруге және сол арқылы ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Мұндай тыңайтқыштарды қолдану минералды тыңайтқыштардың тиімділігін айтарлықтай арттырады және осындай тыңайтқыштарды пайдалану шығындарын азайтады. *Жұмыстың мақсаты* құрамында макро- және микроэлементтер мен физиологиялық белсенді гуминді заттары бар СОМТ жаңа түрлерін алу үдерісінің заңдылықтарын, олардың құрамы мен қасиеттерін зерттеу. *Әдістер.* Химиялық талдау, индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектрометр, инфрақызыл спектроскопия әдістері қолданылды. *Нәтижелер мен талқылау.* Бұл жұмыста натрий гуматы мен аммоний гептамолибдатының тетрагидратының әрекеттесуі арқылы СОМТ синтездеу үдерістері зерттелді. Алынған нәтижелерді талдау, алынған СОМТ құрамы мен қасиеттерінің уақытқа тәуелділігінің бірдей сипатын көрсетті. Уақытты 10-нан 120 минутқа дейін жоғарлату гумин қышқылдарының (НА^{daf}) шығымын 40.08%-ға, N мөлшерін 4.62%-ға және Мо – 0.17%-ға, СООН – 1.80 мг-экв/г және ОН_{фен.}-топтарының – 0.71 мг-экв/г дейін арттыратындығы анықталды. Қ:С қатынасын 0.3:100-ден 0.7:100-ге дейін арттырғанда НА^{daf} шығымы 36.97%-ға дейін төмендейтіндігі, ал N және Мо мөлшері сәйкесінше 6.0 және 0.37%-ға өсетіні айқындалды. *Қорытынды.* Синтезделген СОМТ үлгілерінің құрамы мен қасиеттеріне уақыт пен Қ:С қатынасының әсер ету заңдылықтары анықталды. Уақыт пен Қ:С қатынасының өсуі N және Мо, карбоксил және фенолды гидроксил топтарының мөлшерінің артуына ықпал ететіні анықталды. Бұл параметрлердің өзгеруі НА^{daf} шығымына әртүрлі әсер ететіні анықталды. Алынған өнімдерде ГЗ, N, Мо, СООН және ОН_{фен.} - топтарының болуы оларды ауыл шаруашылығында, сондай-ақ топырақ құнарлығын қалпына келтіру үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: сұйық органоминералды тыңайтқыштар, натрий гуматы, аммоний гептамолибдатының тетрагидраты, гуминді заттар, азот, молибден, карбоксил және фенол топтары

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасілұлы

Техника ғылымдарының докторы, профессор

Нұрғалиева Гулзипа Орынтайқызы

Химия ғылымдарының докторы

Баяхметова Замира Кеңесбекқызы

Химия ғылымдарының кандидаты

Дүйсенбай Дулат

Кіші ғылыми қызметкер

Ақсақалова Ұлжан Бағжанқызы

Инженер

Список литературы:

1. Marenych M.M., Hanhur V.V., Len O.I., Hangur Y.M., Zhornyk I.I., Kalinichenko A.V. The Efficiency of Humic Growth Stimulators in Pre-Sowing Seed Treatment and Foliar Additional Fertilizing of Sown Areas of Grain and Industrial Crops. *Agron. Res.* **2019**, 17, No.1, 194–205. DOI: <https://doi.org/10.15159/ar.19.023>
2. Feoktistova A., Timergalin M., Chetverikov S., Nazarov A., Kudoyarova G. Effects on *Pseudomonas plecoglossicida* 2,4-D and Humic Substances on the Growth, Pigment Indices and Concentration of Hormones in Wheat Seedlings Grown under Water Deficit. *Microorganisms.* **2023**, 11, 549–564. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030549>
3. Артемьева Е.С., Скряльщик Е.В. Эффективность применения жидких органоминеральных удобрений под яровой ячмень в условиях изменения климата. *Почвоведение и агрохимия.* **2018**, № 1(60), 148–154. <https://soil.belal.by/jour/article/view/662>
4. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci. Hortic.* **2015**, 196, 15–27. DOI:10.1016/j.scienta.2015.09.013. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
5. Лазарев В.И., Минченко Ж.Н., Башкатов А.Я. Эффективность агрохимиката на основе гумусовых веществ ЭКО-СП на посевах сои в почвенно-климатических условиях Курской области. *Международ. сельскохоз. ж.* **2022**, Т.65, №2(386), 177–182. DOI: https://doi.org/10.55186/25876740_2022_65_2_177
6. Bittner F. Molybdenum metabolism in plants and crosstalk to iron. *Frontiers in Plant Science.* **2014**, 5, 1–6. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00028>
7. Станчева И., Генева М., Христовкова М., Цветкова Г., Зехиров Г., Георгиев Г. Физиологическая роль некоторых минеральных элементов в образовании клубеньков и фиксации атмосферного азота у бобовых растений. *Изв. ТСХА*, **2007**, вып.2, 99–103. <http://elib.timacad.ru/dl/full/13-2007-2.pdf/download/13-2007-2.pdf>
8. Kaiser B.N., Gridley K.L., Brady J.N., Phillips T., Tyerman S.D. The role of molybdenum in agricultural plant production. *Ann. of Bot.* **2005**, 96, 745–754. DOI: <https://doi.org/10.1093/aob/mci226>
9. Weber J.N., Minner-Meinen R., Kaufholdt D. The Mechanisms of Molybdate Distribution and Homeostasis with Special Focus on the Model Plant *Arabidopsis thaliana*. *Molecules.* **2024**, 29, 40–53. <https://doi.org/10.3390/molecules29010040>
10. Спицына С.Ф., Томаровский А.А., Оствальд Г.В. Поведение молибдена в системе почва-растения на территории Алтайского края. *Вест. АГАУ*, **2014**, №2(112), 53–57. <https://www.asau.ru/files/vestnik/2014/2/053-057.pdf>
11. Серегина И.И., Ниловская Н.Т. Регулирование урожайности яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при выращивании в условиях дефицита влаги в почве путем применения молибдена в зависимости от уровня азотного питания. *Агрохимия.* **2021**, №4, с. 70–78. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002188121040141>
12. Долгополова Н.В. Эффективность действия микроэлемента молибдена на продуктивность озимой пшеницы в структуре севооборота. *Вест. Курский ГАУ*, **2019**, №1, 1–6. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37107174_72660195.pdf
13. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Москва, Наука, **1963**, 360 с. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
14. ГОСТ 9517-1994. *Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.* Минск, Изд-во стандартов, **1996**, 8 с. <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
15. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. Москва, МГУ, **1981**, 271 с. https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
16. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений.* Москва, МГУ, **2012**, 55 с. http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
17. Subodh K. *Spectroscopy of Organic Compounds.* Amritsar, Guru Nanak Dev University, **2006**, 36 р. <https://nsdl.niscair.res.in/bitstream/123456789/793/1/spectroscopy%20of%20organic%20compounds.pdf>
18. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений:* Пер. с англ. Москва, Мир, **1991**, 536 с. <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Nakamoto-ИК-спектры-i-спектры-KR-nerganicheskii-i-koordinatsionnyh-soedinenij.pdf>

19. Basuki R., Rusdianto B., Santosa S.J., Siswanta D. Magnetite-Functionalized Horse Dung Humic Acid (HDHA) for the Uptake of Toxic Lead(II) from Artificial Wastewater. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, 2021, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2021/5523513>
20. Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G. High Performance Size Exclusion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Study the Copper and Cadmium Complexation with Humic Acids. *Molecules.* **2019**, No.24(17), 3201–3213. <https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
21. Aylaj M., Sisouane M., Tahiri S., Mouchrif., Krati M.El. Effects of Humic Acid Extracted from Organic Waste Composts on Turnip Culture (*Brassica rapa* subsp. *rapa*) in a Sandy Soil. *JEE*, **2023**, Vol. 24, No.7, 345–359. 24(7), 345–359 <https://doi.org/10.12911/22998993/163510>
22. Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances. *Agronomy.* **2021**, No.11(6), 1250–1263. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061250>
23. Будаева А.Д., Антропова И.Г., Алексеева Е.Н., Хомоксонова Д.П. Получение органоминеральных удобрений из отходов угледобычи и минерального сырья. *Международ. научно-исслед. ж.* **2017**, № 12(66), Ч.3, 85–88. DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.66.113>

References

1. Marenych M.M., Hanhur V.V., Len O.I., Hangur Y.M., Zhornyk I.I., Kalinichenko A.V. The Efficiency of Humic Growth Stimulators in Pre-Sowing Seed Treatment and Foliar Additional Fertilizing of Sown Areas of Grain and Industrial Crops. *Agron. Res.* **2019**, 17, No.1, 194–205. DOI: <https://doi.org/10.15159/ar.19.023>
2. Feoktistova A., Timergalin M., Chetverikov S., Nazarov A., Kudoyarova G. Effects on *Pseudomonas plecoglossicida* 2,4-D and Humic Substances on the Growth, Pigment Indices and Concentration of Hormones in Wheat Seedlings Grown under Water Deficit. *Microorganisms.* **2023**, 11, 549–564. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030549>
3. Artem'eva E.S., Skryl'nik E.V. Jeffektivnost' primeneniya zhidkih organomineral'nyh udobrenij pod jarovoj jachmen' v uslovijah izmeneniya klimata. *Pochvovedenie i agrohimiya*, **2018**, № 1(60), 148–154. (In Russ.). <https://soil.belal.by/jour/article/view/662>
4. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci. Hortic.* **2015**, 196, 15–27. DOI:10.1016/j.scienta.2015.09.013. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
5. Lazarev V.I., Minchenko Zh.N., Bashkatov A.Ja. Jeffektivnost' agrohimiakata na osnove gumusovyh veshhestv JeKO-SP na posevah soi v pochvenno-klimaticheskikh uslovijah Kurskoj oblasti. *Mezhdunar. sel'skohoz. zh.* **2022**, T.65, №2(386), 177–182. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.55186/25876740_2022_65_2_177
6. Bittner F. Molybdenum metabolism in plants and crosstalk to iron. *Frontiers in Plant Science.* **2014**, 5, 1–6. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00028>
7. Stancheva I., Geneva M., Hristozkova M., Cvetkova G., Zehirov G., Georgiev G. Fiziologicheskaja rol' nekotoryh mineral'nyh jelementov v obrazovanii kluben'kov i fiksacii atmosfernogo azota u bobovyh rastenij. *Izv. TSHA*, **2007**, vyp.2, 99–103. (In Russ.). <http://elib.timacad.ru/dl/full/13-2007-2.pdf/download/13-2007-2.pdf>
8. Kaiser B.N., Gridley K.L., Brady J.N., Phillips T., Tyerman S.D. The role of molybdenum in agricultural plant production. *Ann. of Bot.* **2005**, 96, 745–754. DOI: <https://doi.org/10.1093/aob/mci226>
9. Weber J.N., Minner-Meinen R., Kaufholdt D. The Mechanisms of Molybdate Distribution and Homeostasis with Special Focus on the Model Plant *Arabidopsis thaliana*. *Molecules.* **2024**, 29, 40–53. <https://doi.org/10.3390/molecules29010040>
10. Spicyna S.F., Tomarovskij A.A., Ostval'd G.V. Povedenie molibdena v sisteme pochva-rasteniya na territorii Altajskogo kraja. *Vest. AGAU*, **2014**, №2(112), 53–57. (In Russ.). <https://www.asau.ru/files/vestnik/2014/2/053-057.pdf>
11. Seregina I.I., Nilovskaja N.T. Regulirovanie urozhajnosti jarovoj pshenicy (*Triticum aestivum* L.) pri vyrashhivanii v uslovijah deficita vlagi v pochve putem primeneniya molibdena v zavisimosti ot urovnja azotnogo pitaniya. *Agrohimiya.* **2021**, №4, s. 70–78. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002188121040141>
12. Dolgopolova N.V. Jeffektivnost' dejstvija mikrojelementa molibdena na produktivnost' ozimoj pshenicy v strukture sevooborota. *Vest. Kurskij GAU*, **2019**, №1, 1–6. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37107174_72660195.pdf

13. Kel'man F.N., Bruckus E.B., Osherovich R.H. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoj kisloty i fosfornyh udobrenij*. Moskva, Nauka, **1963**, 360 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoj-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
14. GOST 9517-1994. *Toplivo tverdoe. Metody opredelenija vyhoda guminovykh kislot*. Minsk, Izd-vo standartov, **1996**, 8 s. (In Russ.). <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
15. Orlov D.S., Grishina L.A. *Praktikum po himii gumusa*. Moskva, MGU, **1981**, 271 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
16. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij*. Moskva, MGU, **2012**, 55 s. (In Russ.). http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
17. Subodh K. *Spectroscopy of Organic Compounds*. Amritsar, Guru Nanak Dev University, **2006**, 36 s. <https://nsdl.niscair.res.in/bitstream/123456789/793/1/spectroscopy%20of%20organic%20compounds.pdf>
18. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnykh soedinenij*: Per. s angl. Moskva, Mir, **1991**, 536 s. (In Russ.). <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Nakamoto-IK-spektry-i-spektry-KR-nerganicheskikh-i-koordinatsionnykh-soedinenij.pdf>
19. Basuki R., Rusdiarso B., Santosa S.J., Siswanta D. Magnetite-Functionalized Horse Dung Humic Acid (HDHA) for the Uptake of Toxic Lead(II) from Artificial Wastewater. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, 2021, R. 1-15. <https://doi.org/10.1155/2021/5523513>
20. Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G. High Performance Size Exclusion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Study the Copper and Cadmium Complexation with Humic Acids. *Molecules*. **2019**, No.24(17), 3201-3213. <https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
21. Aylaj M., Sisouane M., Tahiri S., Mouchrif., Krati M.El. Effects of Humic Acid Extracted from Organic Waste Composts on Turnip Culture (*Brassica rapa* subsp. *rapa*) in a Sandy Soil. *JEE*, **2023**, Vol. 24, No.7, 345-359. <https://doi.org/10.12911/22998993/163510>
22. Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances. *Agronomy*. **2021**, No.11(6), 1250–1263. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061250>
23. Budaeva A.D., Antropova I.G., Alekseeva E.N., Homoksonova D.P. Poluchenie organomineral'nykh udobrenij iz othodov ugledobychi i mineral'nogo syr'ja. *Mezhdunar. nauchno-issled. zh.* **2017**, №12(66), Ch.3, 85–88. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.66.113>