
DISCUSSION



Yu. L. Tsapko 

Dr. Sci. (Biol.), Professor

UDK 631.452

*National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute
for Soil Science and Agrochemistry Research»,
Chajkovska str., 4, Kharkov, Ukraine, 61024*

DISCUSSION PROBLEMS OF HUMUS NATURE

Abstract. The article is based on a generalization of the author's prior research and review of scientific sources, discussion questions about the nature of humus are put and in particular the latest structural views on the structure of humus are given.


It is emphasized that despite the long experience of studying soil humus question its structural buildings has not been studied. Nowadays the scientific community there are a number of different and often antagonistic hypotheses on which the structure of humus is significantly different. Based on the features of genetic connection between fulvic and humic acids, which serve as precursors of the second, examined in detail the mechanism of formation humic acid as a result Connection by transverse by chemical bonds fulvic acid cyclic compounds through reactionary groups.

The model of clathrate structure of humus is proposed, which shows that it has huge molecular weight inherent megamolecules or supramolecules. Mega molecules that are linked by hydrophobic powers and mineral soil matrix serve as the next level of organization (ordering) of humus. The last one causes extreme stability of clathrate structures of humus, and their ability to provide stable soils, a kind of buffering, certain biochemical background, color and so on.

It is noted that the high stability of clathrates structure of humic acids provided by the presence in their inner part of a significant number of structured water. The high stability of clathrates is also explained by the fact that they necessarily contain such an integral part of humus as humic, which is closely associated with the mineral soil matrix. This fact allows to present the clathrate structures in a general model of humus.

The proposed model crown clathrate buildings of humic acids allows the display of their interaction with cations, which is the basis for assessing changes of acid-base balance of soils. Because of the inherent humic acid clathrate structure becomes clear very high resistance to water the last as well as to acid hydrolysis.

Due to the high biological activity of chernozems and high content of clay minerals, and thus high content of aluminum, is not observed the increasing of acidity and mineralization of humus. In our view, the first one is because of the fact that mobile aluminum and its compounds are the part of the inner clathrates structure and lose their reactivity and are not able to acidification of the soil environment; and the second one is because of the clathrates resistance of humus. In the latter suggests the following – distinction (single) crown compounds are rather easily destroyed by microorganisms, that is due to the high microbiological activity of soils, for example in the brown soils. However, in chernozems, in similar circumstances, there is an extremely high humus resistance as to different types of hydrolysis and mineralization also.

 Tel.: + 38099-914-08-81, e-mail: TsapkoUI@i.ua

DOI: 10.15421/041521

ISSN 1684-9094. Gruntoznavstvo. 2015. Vol. 16, no. 3-4

83

In the sod-podzolic soils and the brown soils the processes of compound crowns of fulvic acids in a complex of humic acid clathrates are slowed down. As a result, the ratio of humic acid and fulvic acid decreases, and as a rule, the soil acidity increases.

The opinions on the structural organization of humus presented in article are only part of the problems. Their solving is dictated by the need for the development of modern science about soils. The other opinions in the context of the article, and in many other fields of Soil Science are extremely interesting.

Keywords: *humic acids, fulvic acid, structure of humus, humin, clathrates structure, mehamolekuly.*

УДК 631.452

Ю. Л. Цапко

д-р биол. наук, проф.

Національний научний центр «Інститут почвознавства та агрохімії ім. А. Н. Соколовського», ул. Чайковська, 4, г. Харків, Україна, 61024, тел.: +38099-914-08-81, e-mail: TsapkoUl@i.ua

ДИСКУССИОННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИРОДЫ ГУМУСА

Аннотация. В статье на основании обобщения ранее проведенных автором исследований и обзора научных источников поднимаются дискуссионные вопросы о природе гумуса и, в частности, приведены новейшие взгляды на структурное строение гумуса.

Отмечается, что, несмотря на длительный опыт изучения почвенного гумуса, вопрос его структурного строения до конца не изучен. В настоящее время в научных кругах существует ряд полярных по содержанию, и часто, антагонистических гипотез, по которым структура гумуса существенно отличается.

Опираясь на особенности генетической связи между фульвокислотами и гуминовыми кислотами, по которым первые служат предшественниками вторых, подробно рассмотрен механизм образования гуминовых кислот в результате сшивания поперечными химическими связями циклических соединений фульвокислот через реакционно способные группы.

Предложена модель клатратной структуры гумуса, которая демонстрирует, что он имеет огромную молекулярную массу, присущую мегамолекулам или супрамолекулам. Следующим уровнем организации (упорядоченности) гумуса служит ансамбль таких мегамолекул, которые связаны между собой гидрофобными силами и минеральной матрицей почвы. Последнее обуславливает чрезвычайно устойчивую клатратную структуру гумуса, а также их способность обеспечивать почвы стабильностью, своеобразной буферностью, определенным биохимическим фоном и цветом и т.д.

Отмечено, что высокая устойчивость структуры клатратов гуминовых кислот обеспечивается наличием в их внутренней части значительного количества структурированной воды.

Предложенная модель краун-клатратного строения гумусовых кислот позволяет отразить механизмы их взаимодействия с катионами, является основанием для оценки сдвигов кислотно-основного равновесия почв. Через присущую гуминовым кислотам клатратной структуры становится понятным и чрезвычайно высокая устойчивость последних как к водному, так и к кислотному гидролизу.

Приведенные в статье взгляды на структурную организацию гумуса составляют лишь часть проблем, потребность решения которых продиктована развитием современной науки о почвах, в этом аспекте очень интересны и другие мнения как в контексте самой статьи, так и многих других вопросов почвоведения.

Ключевые слова: *гуминовые кислоты, фульвокислоты, структура гумуса, гумин, клатратная структура, мегамолекулы.*

УДК 631.452

Ю. Л. Цапко

д-р біол. наук, проф.

Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського», вул. Чайковська, 4, м. Харків, Україна, 61024, тел.: +38099-914-08-81, e-mail: TsapkoUl@i.ua

ДИСКУСІЙНІ ПРОБЛЕМИ ПРИРОДИ ГУМУСУ

Анотація. В статті на підставі узагальнення раніше проведених автором досліджень та огляду наукових джерел підіймаються дискусійні питання щодо природи гумусу і, зокрема, наведено новітні погляди на структурну будову гумусу.

Наголошується, що, незважаючи на тривалий досвід вивчення ґрунтового гумусу, питання його структурної будови до кінця не вивчено. На теперішній час в наукових колах існує ряд полярних за вмістом, і часто, антагоністичних гіпотез, за якими структура гумусу істотно відрізняється.

Спираючись на особливості генетичного зв'язку між фульвокислотами та гуміновими кислотами, за якими перші слугують попередниками других, детально розглянуто механізм утворення гумінових кислот внаслідок зшивання поперечними хімічними зв'язками циклічних сполук фульвокислот через реакційно здатні групи.

Запропоновано модель клатратної структури гумусу, яка демонструє, що він має величезну молекулярну масу, притаманну мегамолекулам або супрамолекулам. Наступним рівнем організації (упорядкованості) гумусу слугує ансамбль таких мегамолекул, які зв'язані між собою гідروفобними силами і мінеральною матрицею ґрунту. Останнє обумовлює надзвичайно стійкість клатратних структур гумусу, а також їх здатність надавати ґрунтам стабільність, своєрідну буферність, певний біохімічний фон та колір тощо.

Зазначено, що висока стійкість структури клатратів гумінових кислот забезпечується наявністю у їх внутрішній частині значної кількості структурованої води.

Запропонована модель краун-клатратної будови гумусових кислот дозволяє відобразити механізми їх взаємодії з катіонами, що є підставою, для оцінки зрушення кислотно-основної рівноваги ґрунтів. Через притаманну гуміновим кислотам клатратну структуру стає зрозумілим й надзвичайно висока стійкість останніх як до водного, так і до кислотного гідролізу.

Наведені в статті погляди на структурну організацію гумусу становлять лише частину проблем, потреба розв'язання яких продиктована розвитком сучасної науки про ґрунти, в цьому аспекті надзвичайно цікавим є й інші думки як в контексті самої статті, так і багатьох інших питань ґрунтознавства.

Ключові слова: гумінові кислоти, фульвокислоти, структура гумусу, гумін, клатратна структура, мегамолекули.

Величезну роль в генезі та родючості ґрунтів має органічна речовина і, насамперед, її головний специфічний компонент – гумус. Завдяки значним запасам енергії, вуглецю, практично усіх елементів живлення рослин, які зосереджені в ґрунтового гумусі, він впливає на всі агрономічно важливі властивості ґрунтів. Саме гумус акумулює значну кількість сонячної енергії, слугує накопичувачем поживних речовин, сприяє фіксації атмосферного азоту, є значним чинником у формуванні ґрунтової структури, багато в чому обумовлює встановлення рівня кислотно-основної рівноваги, сприятливої для зростання рослин, бере участь у збереженні та розвитку ґрунтової мікрофлори, буферить негативний вплив на ґрунт токсичних речовин, важких металів і радіонуклідів, відіграє важливу роль у встановленні стійкого температурного режиму, а також рівномірно профарбовує мінеральну масу ґрунту в темний колір. Разом із цим, слід наголосити, що наведені позитивні властивості гумусу не вписуються в жодну існуючу в Україні теорію утворення гумусу і механізм їх дії не може бути пояснено за допомогою існуючих моделей будови гумусу.

В контексті вищенаведеного, в даній статті на підставі узагальнення раніше проведених автором досліджень та огляду наукових джерел підіймаються дискусійні питання природи гумусу і, зокрема, новітні погляди щодо структурної будови гумусових кислот.

Серед ґрунтознавців та агрохіміків й до теперішнього часу переважає уявлення про природу будови гумусових кислот, яке базується на моделі гумінової кислоти, запропонованої Д. С. Орловим (Orlov, 1985), відповідно до якої виділяють консервативну частину – ароматичне ядро та частину, підлеглу гідролізу – аліфатичні ланцюжки з реакційно здатними угруповуваннями типу: карбоксилів, гідроксилів, амінів, амідів тощо.

Винятком такої точки зору були моделі І. Д. Комісарова і Л. Ф. Логінова (Komissarov, Loginov, 1971) та W. Ziechmann (1977). У цих моделях вищезгадані

дослідники намагалися відобразити не окремі фрагменти гумусових кислот, а всю їх сукупність в єдиному комплексі ґрунту.

W. Ziechmann запропонував модель структурної будови, в якій виокремлено в єдине ціле гумусові речовини і неспецифічні сполуки, які гармонійно взаємодіють між собою. Він виділяє три основні компоненти гумусових речовин: внутрішню сферу, ядерну структуру та зовнішній простір. Саме в моделі Ціехмана знайшли власні місця й іони металів, зокрема кальцію, заліза, алюмінію тощо.

На наш погляд (Tsarko, 1990), у живій природі більшість систем для збереження термодинамічної стійкості і рівноваги приймають таку зовнішню форму, яка відповідає мінімуму поверхневої енергії, наприклад форму сфери. Таку форму мають оточуючі нас планети та зірки, у тому числі й наша планета – Земля, найдрібніші частки речовини (атоми) і т. ін., а форма спіралі характерна для нуклеїнових кислот.

Модель молекулярної структури гумусу Комісарова і Логінова саме й схожа на згорнуту спіраль, подібно до згорнутої фотоплівки. Оскільки, з одного боку, внутрішня поверхня такої спіралі гідрофільна, а зовнішня гідрофобна, між витками спіралі немає зв'язку. Дана структурна формула обґрунтовувалася тим, що завдяки такій внутрішній будові макромолекул гумусу скорочуються витрати енергії і тим самим забезпечується їх власна стабільність. Зазначені макромолекули гумусу можуть становити 10–20 нм завширшки і завтовшки до 2-х нанометрів.

Окремим дуже важливим питанням в плані пізнання природи гумусу є також визначення молекулярної маси гумусових речовин ґрунту. Цей показник в різних роботах також має значні відмінності та суперечливості. Мінімальний фрагмент гумінової кислоти чорноземного ґрунту становить 1,5 тис. одиниць маси. Кожна макромолекула гумінової кислоти містить 40–45 таких фрагментів, тому її загальна маса становить 60–70 тис. од. (Orlov, 1985).

В цьому контексті необхідно наголосити, що за кордоном в останні 15–20 років погляди на природу гумусових речовин зазнали значних змін. Вважається, що гумусові речовини являють собою не макромолекули, а супрамолекули, молекулярна маса яких становить від сотень тисяч одиниць до мільйону і навіть більше.

Ці погляди знайшли відображення у запропонованій нами мегамолекулярній моделі будови гумусу. Розвиток цих поглядів відбувся на тлі піонерських розробок вчених Національного наукового центру «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського», виконаних наприкінці 80-х та початку 90-х років минулого сторіччя (Tsarko, 1990; Ionenko et al., 1988). В той же самий час було проведено перші дослідження, які дозволили розглядати структурну будову макромолекули гумусу з позиції краун-клатратної будови.

Загалом проведення цих досліджень було обумовлено ідеєю створення багатотоннажного виробництва гумусу з відходів виробництва на тлі незгасаючих лозунгів про катастрофічне скорочення запасів гумусу в ґрунтах, а відтак, і їх деградацію через втрати гумусу. З подальшим розвитком землеробства зазначена проблема поступово була зведена майже нанівець, а дослідження структурної будови гумусу практично призупинилися.

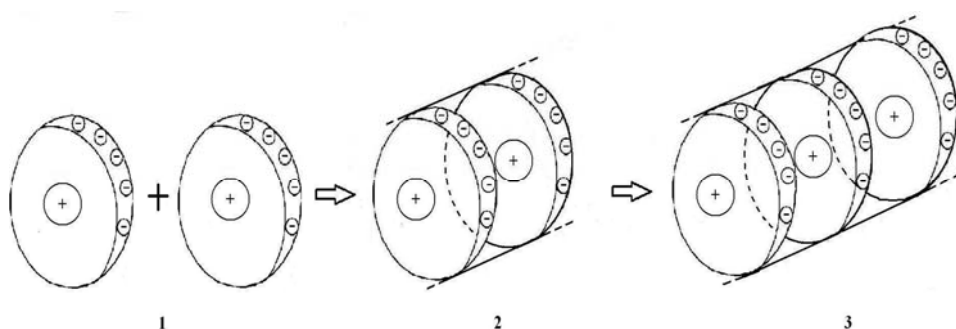
Сучасний розвиток поглядів з утворенням в ґрунтах краун-клатратної структури гумусу пов'язаний з необхідністю пояснення питань ґрунтознавства, які неможливо обґрунтувати шляхом використання існуючих моделей гумусу. Наприклад, більшість існуючих структурних моделей не дають пояснення чому, незважаючи на величезні запаси алюмінію в чорноземних ґрунтах, він не бере участі в формуванні їх кислотно-основної рівноваги, або як пояснити спорідненість різних груп гумусових кислот до різних катіонів, або надзвичайну стійкість темних кольорів в верхніх шарах добре гумусованих ґрунтів і т. ін.

У попередніх роботах нами було показано велику схожість структурних моделей фульвокислот циклічної будови з краун-сполуками, тобто особливою групою органічних речовин, всередині яких розташовані центральні атоми металів, а

також аквагідрокомплекси, наприклад, алюмінію, за таких умов від'ємно заряджені іони знаходяться назовні, а позитивно – у внутрішній частині. В подальшому розвиваючи ці уявлення нами було запропоновано мегамолекулярну модель будови гумінових кислот, яка являє собою зшиту з фульвокислот клатратну мегамолекулу гумінових кислот трубчастого виду (Tsapko, 2014), *рисунок*.

Запропонована схема (модель) зшитої клатраної мегамолекули гумінових кислот тісно пов'язана з особливостями генетичного зв'язку між ними та фульвокислотами.

Як приклад такого зшивання можна навести реакцію о-амінолофенолу з оксі-р-хіноном, внаслідок якої утворюється фенолоксизон. Дана реакція відбувається внаслідок відщеплення двох молекул води та поєднанню обох кілець через азот-кисневий місток та кисень. Подібні угруповування, а саме кетонні групи, є й у фульвокислот, що за нашою думкою, підтверджує здатність фульвокислот до трансформування в більш складні органічні сполуки, якими є гумінові кислоти (Tsapko, 2014).



1 – циклічні молекули фульвокислот (крауни); 2 – зшивання молекул фульвокислот; 3 – зшита макромолекула гумінових кислот (клатрат)

Схема утворення зшитої клатратної мегамолекули гумінових кислот

Нагадаємо, що термін «клатрати» походить від лат. *clatratus* – обрешечений, закритий ґратами – сполуки включення. Сполуки включення утворюються внаслідок проникнення однієї або кількох молекул одного виду в порожнину молекули або кристалічної решітки другого, наприклад, металів та їх солей. Валентні сили при цьому не діють, але молекула включення не може залишити свого місця, тобто в неї немає виходу у зовнішнє середовище, через оточення з усіх боків молекулами речовини, яка її включає, а також завдяки стримуванню індукційними силами. Клатрати гумінових кислот містять у внутрішній частині значну кількість структурованої води, що забезпечує стійкість їхньої структури.

Високу стійкість таких клатратів можна пояснити й тим, що вони обов'язково містять таку невід'ємну складову гумусу як гумін, який тісно пов'язаний з мінеральною матрицею ґрунту. Тобто, тут мова вже йде не про клатрати гумінових кислот, а саме про клатратну модель гумусу.

Наведена схема структурної будови гумусу передбачає переосмислення таких усталених понять як «ядро» і «периферія» макромолекул гумусових речовин за традиційною моделлю, що використовують у ґрунтознавстві, тому що в краун-клатратній моделі «периферія» обернена до внутрішньої частини, а гідрофобне «ядро» утворює щільну зовнішню оболонку. Зрозуміло, що такий гумус важко розчинити водою і він не утворює просторово однорідних гелів, як це було б, наприклад, при зосередженні активних груп на периферії.

Виходячи з цієї моделі можна пояснити добре виражену спорідненість гумусу до катіонів металів. У теперішній час вважаються загальноприйнятими уявлення,

відповідно до яких фульвокислоти мають виразну спорідненість до катіонів Al^{3+} , бурі гумінові з катіонами заліза Fe^{2+} та Fe^{3+} , а чорні гумінові кислоти – з катіонами Ca^{2+} . Механізми цих взаємодій і причини, що їх обумовлюють можна пояснити з позиції краун-клатратної концепції і протонно-апротонного каталізу (Tsapko, 1990; Ionenko et al., 1988). Якщо домінує апротонна компонента каталізу, яка здійснюється потужним комплексоутворюючим іоном, наприклад Al^{3+} , то формування закінчується на рівні елементарного комплексу. Так утворюється комплекс алюмінію з фульвокислотами.

Переважає протонна складова, наприклад, в кислих ґрунтах, веде до руйнації комплексів. У слабо кислих ґрунтах апротонними каталізаторами є Fe^{2+} та Fe^{3+} – доволі потужні комплексоутворюючі іони, які здатні сформувати комплекси з відповідними їм за протонною активністю бурими гуміновими кислотами, які характерні для кислих лісових ґрунтів.

За нейтральної або лужної реакції ґрунту, коли протонний каталіз слабкий, формування макроструктур гумусу здійснюється за рахунок іонів Ca^{2+} і частково Mg^{2+} , які, входячи до внутрішньої частини клатратів гумусу, зміцнюють їх структуру. Саме ці процеси обумовлюють утворення чорних гумінових кислот, які переважають в чорноземних ґрунтах.

На користь вищенаведених поглядів щодо структурної організації гумусу свідчить й те, що у більшості сучасних ґрунтів гумусовий профіль яких вже сформований, включення продуктів розкладу свіжих органічних залишків до складу гумусу в значній мірі відбувається за типом фрагментарного оновлення (Fokin, Kapukhin, 1974; Gardenas et al., 2011). При цьому продукти розкладу не формують цілком нову молекулу гумусу, а після конденсації спочатку включаються до периферичних ланцюжків, а потім, після часткової мінералізації, вже утворюють більш стійкі циклічні структури. У природі зустрічаються дуже стійкі поперечно-зшиті речовини, наприклад лігнін та вугілля. Виходячи з цього, стає зрозумілим надзвичайно висока стійкість вугілля при потраплянні в ґрунт, як до кислотного та лужного гідролізу, так і до біологічної деструкції.

Клатратні структури гумусу мають величезну молекулярну масу, тому їх можна вважати мегамолекулами або супрамолекулами. Наступним рівнем організації (упорядкованості) гумусу слугує ансамбль таких трубчастих мегамолекул, які пов'язані між собою гідрофобними силами. Останнє обумовлює надзвичайну стійкість клатратних структур гумусу.

Вищенаведені погляди співпадають з поглядами закордонних фахівців щодо формування асоціацій гумусових речовин, які стабілізовані гідрофобними силами та ковалентними водневими зв'язками (Kelleher, Simpson, 2006; von Lützow et al., 2008).

Запропонована клатратна модель структурної будови гумусу дозволяє чітко обґрунтувати його існування в ґрунтах протягом тисяч років (за радіовуглецевим методом до 25–35 тис. років), а також їх здатність надавати ґрунтам стабільність, своєрідну буферність, певний біохімічний фон та колір. З цієї позиції є очевидним, що за високої біологічної активності чорноземних ґрунтів та значного вмісту глинистих мінералів, а відтак і високого вмісту алюмінію, не спостерігається як підвищення кислотності, так і підвищеної мінералізації гумусу. На наш погляд, перше пов'язано з тим, що алюміній та його сполуки входячи до внутрішньої частини клатратів втрачають реакційну здатність і не здатні до підкислення ґрунтового середовища, а друге – із стійкістю клатратів гумусу. На користь останнього свідчить наступне – розрізненні (поодинокі) краун-сполуки достатньо легко руйнуються мікроорганізмами, що відбувається за високої мікробіологічної активності ґрунтів, наприклад, у буроземних ґрунтах. Разом із цим у чорноземах, в аналогічних умовах, спостерігається надзвичайно висока стійкість гумусу як до різних видів гідролізу, так і мінералізації.

В дерново-підзолистих та буроземних ґрунтах процеси зшивання краунів фульвокислот в більш складні клатрати гумінових кислот уповільнюються.

Внаслідок цього спостерігається зменшення співвідношення гумінових кислот до фульвокислот і, як правило, кислотність ґрунтів збільшується.

ВИСНОВКИ

Таким чином, запропонована модель клатратної структури гумусу вочевидь демонструє, що він має величезну молекулярну масу, притаманну мегамолекулам. Наступним рівнем організації (упорядкованості) гумусу слугує ансамбль таких мегамолекул, які пов'язані між собою гідрофобними силами і мінеральною матрицею ґрунту. Останнє обумовлює надзвичайну стійкість клатратних структур гумусу, а також їх здатність надавати ґрунтам стабільність, своєрідну буферність, певний біохімічний фон та колір тощо.

В цілому вищенаведені погляди на структурну організацію гумусу становлять лише частину проблем, потреба розв'язання яких обумовлена розвитком сучасної науки про ґрунти, в цьому аспекті надзвичайно цікавими є й інші думки як в контексті цієї статті, так і багатьох інших питань ґрунтознавства.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

- Fokin, A. D., Karpukhin, A. I., 1974.** Vkluchenie produktov razlozheniia rastitelnykh ostatkov (mechenykh ^{14}C) v gumusovye veshchestva [The inclusion of crop residues of degradation products (labeled ^{14}C) in the humic substances], Eurasian Soil Science, 11, 73–78 (in Russian).
- Gardenas, A. I., Agren, G. I., Bird, J. A., Clarholm, M., Hallin, S., Ineson, P., Katterer, T., Knicker, H., Nilsson, S., Nasholm, T., Ogle, S., Paustian, K., Persson, T., Stendahl, J., 2011.** Knowledge gaps in soil carbon and nitrogen interactions – From molecular to global scale, Soil Biol. and Bioch., 43, 702–717.
- Ionenko, V. I., Golovachyov, E. A., Sukacheva, O. A., Kotlyarenko, E. A., Beskrovnyj, A. M., 1988.** Fenomenologiya funktsionalnykh strukturnykh modelej prirodnykh gumusovykh i sintezirovannykh guninopodobnykh veshchestv [Phenomenology functional structural models of natural humus and humic substances synthesized], Sib. Herald of Agricul. Science, 3, 94–103 (in Russian).
- Kelleher, B., Simpson, A., 2006.** Humic Substances in Soils: Are They Really Chemically Distinct?, Environmental Science & Technology, 40, 4605–4611.
- Komissarov, I. D., Loginov, L. F., 1971.** Strukturnaia skhema i modelirovanie makromolekul gumonovykh kislot [The block diagram and the simulation of macromolecules of humic acids], Humic preparations, Tyumen, 131–142 (in Russian).
- Orlov, D. S., 1985.** Khimiia pochv [Soil Chemistry], Publishing house of the Moscow State University, Moscow (in Russian).
- Tsapko, Yu. L., 1990.** Izmenenie fiziko-khimicheskikh pokazatelej chernozemov opodzolenykh Lesostepi USSR i ikh gumusovykh kislot pod vliianiem selskokhoziajstvennogo ispolzovaniia [Change of physical and chemical indicators of chernozem podzolized forest-steppe USSR and humic acids under the influence of agricultural use], Dis. of Cand. of Agricultural Sciences, spec. 06.01.03 – soil science, Minsk (in Russian).
- Tsapko, Yu. L., 2014.** Strukturna budova gumusovykh kyslot v aspekti ii vplyvu na kyslotnu funktsiyu gruntiv [The block structure of humic acid in terms of its impact on acid soils function], Bulletin of V. Dokuchaev Kharkiv National University, Kharkiv, 1, 12–18 (in Ukrainian).
- von Lützw, M., Kogel-Knabner, I., Ludwig, B., Matzner, E., Flessa, H., Eksschmitt, K., Guggenberger, G., Marschner, B., Kaalbitz, K., 2008.** Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: development and application of a conceptual model, J. of Plant nutrition and Soil Science, 171, 111–124.
- Ziechmann, W., 1977.** Zwischenmolekulare Krafte und die Struktur von Huminstoffen, Z. Pflanzenernahrung und Bodenkunde, 140, 2, 151–157 (in German).

Стаття надійшла в редакцію: 25.10.2015

Рекомендує до друку: д-р с.-г. наук, проф. Д. Г. Тихоненко