

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ДОБРИВ І СИДЕРАТИВ НА КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАБІЛЬНИХ ФРАКЦІЙ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПІДЗОЛИСТОГО ҐРУНТУ

Є.В. Скрильник¹, М.А. Попірний², С.І. Криlach³, Н.М. Крикля⁴,
А.М. Кутова⁵, М.В. Лісовий⁶, В.В. Шимель⁷, О.О. Шовкун⁸

¹доктор сільськогосподарських наук, професор

²кандидат біологічних наук

^{3, 5}кандидати сільськогосподарських наук, старші дослідники

⁴кандидат хімічних наук

⁶доктор сільськогосподарських наук, старший науковий співробітник

⁷кандидат сільськогосподарських наук, старший науковий співробітник

^{1-3, 5-8}Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства
та агрохімії імені О.Н. Соколовського»

вул. Михайля Семенка, 4, м. Харків, 61024, Україна

⁴Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Міністерства освіти і науки України

пл. Свободи, 4, м. Харків, 61022, Україна

e-mail: ¹orgminlab@gmail.com, ²popirny@gmail.com,

³svitlana.krylach@ukr.net, ⁴kamneva@karazin.ua, ⁵kutova.ang@gmail.com,

⁶labl@meta.ua, ⁷shimel62@ukr.net, ⁸as131296123@gmail.com

ORCID: ¹0000-0002-8642-8547, ²0009-0002-0651-9324,

³0000-0002-3347-6561, ⁴0000-0003-1470-0393, ⁵0000-0003-2680-566X,

⁶0000-0002-9394-2974, ⁷0000-0002-6698-5936, ⁸0009-0008-4350-1071

Надійшла 28.04.2025

Мета. Дослідити вплив органічних добрив і сидератів на колоїдно-хімічні характеристики (розміри колоїдних частинок) лабільної фракції гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту. **Методи.** Польовий (відбирання проб ґрунту), лабораторний (аналіз ґрунтових зразків методами динамічного розсіювання світла та спектроскопії), математико-статистичний (обробка експериментальних даних). **Результати.** Проби ґрунту відібрано на території Волинської державної сільськогосподарської дослідної станції у Волинській обл. в зоні Полісся. Встановлено, що внесення в ґрунт органічних добрив і сидератів сприяло збільшенню вмісту гумусових кислот лабільної фракції органічної речовини дерново-підзолистого ґрунту та підвищенню полідисперсності розчину лабільної фракції гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту, що зумовлено появою дрібнодисперсної популяції наночастинок розміром до 100 нм. За внесення гною значно збільшився вміст ароматичних конденсованих структур і полідисперсність фракції гумінових кислот, що пов'язано з формуванням чіткого та стійкого

бімодального розподілу колоїдних частинок з високим умістом популяцій наночастинок і субмікрофракцій розміром 150–250 нм. Використання сидератів спричинило флуктуацію популяції наночастинок, що знизило полідисперсність лабільних фракцій гумінових кислот та загальмувало формування нестійкого бімодального розподілу. Висновки. Із застосуванням органічної системи удобрення підвищився вміст гідрофобних ароматичних неполярних структур, що зумовило активне новоутворення гумусових речовин і підвищення полідисперсності завдяки накопиченню стійких популяцій наночастинок, які збільшують розміри гумінових агрегатів і сприяють стабільності фракцій лабільних гумінових кислот.

Ключові слова: гумусові речовини, наночастинок, органічні добрива, полідисперсність, розподіл частинок.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202507-02>

У сучасних умовах актуальним є вивчення впливу агротехнічних заходів — добрив, обробітку ґрунту — на якісний склад його органічної речовини [1–8]. Це сприяє поглибленню знань про спрямованість та інтенсивність гуміфікаційних процесів, які можуть протидіяти процесам дестабілізації органічної речовини ґрунту (ОРГ) і втратам вуглецю ґрунтами [2, 3, 8–12]. Зниження кількості ОРГ та специфічних її компонентів — гумусових речовин (ГР), які безпосередньо впливають на властивості ґрунту, потребує детального вивчення на всіх рівнях структурної організації [1–3, 9–12]. Основним і стабільним компонентом ОРГ є гумінові фракції, колоїдна полідисперсність яких визначає їх функціонування та властивості [12–20].

Головним аспектом колоїдно-хімічної характеристики мікро- та ультрамікрогетерогенного (нано) стану фракцій гумінових кислот (ГК) є розподіл колоїдних частинок за розміром, що характеризує полідисперсність гумінової системи [3, 15, 21, 22]. Інтенсивний обробіток ґрунту збільшує відносну частку невеликих за розміром молекулярних структур, ізольованих ГК, які визначають за допомогою ексклюзивної хроматографії та відносного збільшення кількості

фульвокислот (ФК), що призводить до загального зменшення молекулярних розмірів ГК і зміни кількісного та якісного станів ОРГ [23]. Лабільна фракція ГК органічної речовини ґрунтів дуже чутлива до впливу систем обробітку й удобрення та відображає тривале накопичення органічної речовини, що пов'язано із постійним новоутворенням гумінових молекул і біодеградацією свіжого органічного матеріалу [5, 6, 24]. Саме тому дослідження впливу систем удобрення на полідисперсність розподілу колоїдних частинок лабільних гумінових фракцій ґрунту за розмірами має велике значення для детального розуміння спрямованості й інтенсивності процесів та трансформації ОРГ і новоутворення ГР на наноколоїдному рівні.

Мета досліджень — вивчити вплив органічних добрив і сидератів на колоїдно-хімічні характеристики лабільної фракції гумінових кислот дерново-підзолистого ґрунту за допомогою методів динамічного розсіювання світла й спектроскопії в ультрафіолетовому (УФ) і видимому діапазонах.

Матеріали та методи досліджень. Ґрунтові зразки й отримання фракцій ГК. Дослідження проводили впродовж 2022–2025 рр. у лабораторії

органічних добрив і гумусу ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського» у пробах ґрунту, відібраних у тривалому польовому досліді на території Волинської державної сільськогосподарської дослідної станції Інституту сільського господарства Західного Полісся НААН, розташованої в с-щі Рокині Луцького р-ну Волинської обл. в природно-кліматичній зоні Полісся. Дослід було закладено у 1990 р. Ґрунтові зразки відібрано з шару дерново-слабопідзолистого глинисто-піщаного глеюватого ґрунту товщиною 0–20 см. Варіанти досліджень: НА-1 — без добрив (контроль), НА-2 — гній, 10 т/га, НА-3 — гній, 10 т/га + сидерат, НА-4 — сидерат. Сівозміна кормова (зернопросапна): однорічні трави — жито озиме — кукурудза на силос — овес. Органічні добрива вносили під кукурудзу на силос дозою 10 т/га. Редьку олійну та пелюшку було використано як сидеральні добрива. Лабільну гумінову фракцію I (вилучену з ґрунту безпосередньо із застосуванням гідроксиду натрію молярної концентрації $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ й осаджену сірчаною кислотою) з ґрунтових зразків отримано методом Тюріна в модифікації Пономарьової та Плотникової згідно з ДСТУ 7828:2015 [25].

Оптичне поглинання розчинів фракцій ГК за довжини хвиль 665 нм та 445 нм установлювали на спектрофотометрі UIT SFU-0170.

Спектроскопічні методи. Спектроскопічне вимірювання водно-лужних розчинів фракцій ГК здійснювали на спектрофотометрі UIT SFU-0170. Спектри поглинання знімали в спектральному діапазоні 200–600 нм у кварцових кюветах. Дистильовану воду використовували як еталон порівняння під час запису спектра поглинання.

Розміри частинок. Розміри колоїдних частинок гумінових кислот визначали методом динамічного розсіювання світла за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments

ZEN3600 за постійної температури 25 °С. Довжина хвилі лазера становила 632,8 нм, кут розсіяного світла — 173°. Вимірювання проводили в полістирольних кюветах. Кожне вимірювання повторювали тричі, кожне з яких є середнім по 10 пробігам (повторюваність вимірювання, яку встановлюють за допомогою програмного забезпечення). За його результатами отримували середні дані зі стандартним відхиленням (визначається за застосування програмного забезпечення) і встановлювали напівширину інтервалу невизначеності з використанням статистичних формул за t-критерієм Стьюдента з довірчою вірогідністю 95%.

Результати досліджень. *Уміст вуглецю та спектроскопічна характеристика виділених гумінових фракцій.* Встановлено, що вміст вуглецю гумусових кислот лабільної фракції органічної речовини дерново-підзолистого ґрунту змінюється за використання органічних добрив (табл. 1).

Доведено, що з внесенням органічних добрив підвищився загальний уміст гумусових кислот дерново-підзолистого ґрунту порівняно з контролем (НА-1). Збільшення вмісту ГР у ґрунті свідчить про активізацію процесів біотрансформації свіжої органічної речовини гною та інтенсифікацію новоутворених гумусових кислот. Причому збільшення вмісту вуглецю гумусових кислот ґрунту у варіантах із внесенням органічних добрив зумовлено підвищенням кількості

1. Вміст вуглецю гумусових речовин лабільної I фракції органічної речовини дерново-підзолистого ґрунту

Варіант	Вміст С, %		
	ГК-1	ФК-1	ГР
НА-1	0,07	0,04	0,11
НА-2	0,05	0,11	0,16
НА-3	0,04	0,10	0,14
НА-4	0,07	0,08	0,15

вуглецю ФК, що характерно для підзолистого процесу ґрунотворення. З внесенням гною підвищувалася інтенсивність гуміфікації і трансформації свіжої ОРґ в напрямі фульватизації гумусової системи, що супроводжується активним новоутворенням дрібнодисперсних нанорозмірних колоїдних частинок ГК лабільної фракції органічної речовини дерново-підзолистого ґрунту. Фульватизація сприяє накопиченню невеликих за розміром молекул ГК ґрунту, особливо в разі застосування інтенсивного обробітку [23, 24]. Це зумовлено зниженням гідрофобних компонентів ОРґ через інтенсифікацію мінералізації та самоорганізацію переважно гідрофільних структур, які призводять до формування мобільних органічних слабостабілізованих комплексів у ґрунтовому профілі.

Внесення сидератів не вплинуло на кількість вуглецю ГК порівняно з контролем, проте дещо підвищило вміст вуглецю ФК. У варіанті із сидератом вміст фракції ФК був меншим, ніж за внесення гною, що зумовлено нижчими активністю й інтенсивністю трансформації ОРґ.

У табл. 2 наведено результати оптичної щільності, або екстинкції E4/6 (С %, ГК·A445/A665) фракцій ГК-I. Оптична щільність характеризує кольоровість розчинів ГР, пов'язаних із накопиченням хромофорних конденсованих ароматичних гумусових структур [26, 27]. За даними авторів [26], співвідношення E4/6 відображає розмір молекул ГК і вміст карбоксильних груп. Ці показники

2. Оптична щільність розчинів, або екстинкції фракції ГК-I

Варіант	665 нм	445 нм	С %, ГК	E4/6
НА-1	0,014	0,101	0,07	0,50
НА-2	0,014	0,105	0,05	0,38
НА-3	0,015	0,099	0,04	0,26
НА-4	0,016	0,101	0,07	0,44

можна використовувати як параметри для визначення ступенів ароматичності та гуміфікації ГК [28].

Зниження екстинкції E4/6 гумінових розчинів свідчить про підвищення вмісту конденсованих ароматичних і зниження протяжних аліфатичних та ліпідних макромолекулярних структур. Застосування органічних добрив призвело до істотного зниження екстинкції розчинів фракцій ГК-I, особливо в зразках фракцій, виділених із ґрунту після внесення гною, тобто із внесенням органічних добрив підвищився вміст конденсованих структур ароматичних сполук у розчинах лабільної фракції ГК-I. Сидерація ґрунту призвела до підвищення екстинкції розчину ГК-I, що зумовлено зниженням вмісту новоутворених конденсованих структур ароматичних сполук (бензиноїдних, хіноїдних тощо) і підвищенням умісту аліфатичних та ліпідних компонентів, вірогідно, через меншу активність біотрансформації свіжої ОРґ.

На рис. 1 показано електронні спектри поглинання в УФ- та видимому діапазонах розчинів фракцій ГК-I дерново-підзолистого ґрунту, що являють собою характеристичну спектральну

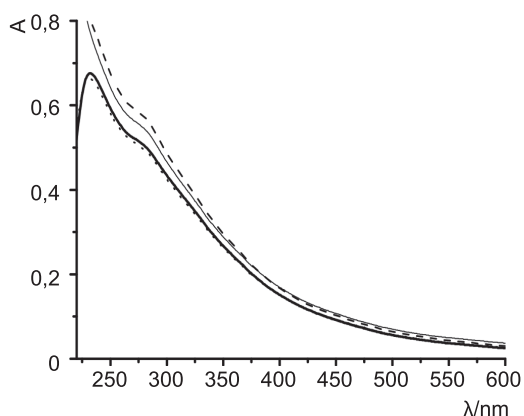


Рис. 1. Електронні спектри поглинання в УФ та видимому діапазонах розчинів фракцій ГК-I: А — поглинання, %, λ/nm — хвильові числа, нанометри; — — НА-4; — НА-3; - - - - НА-2; — — НА-1

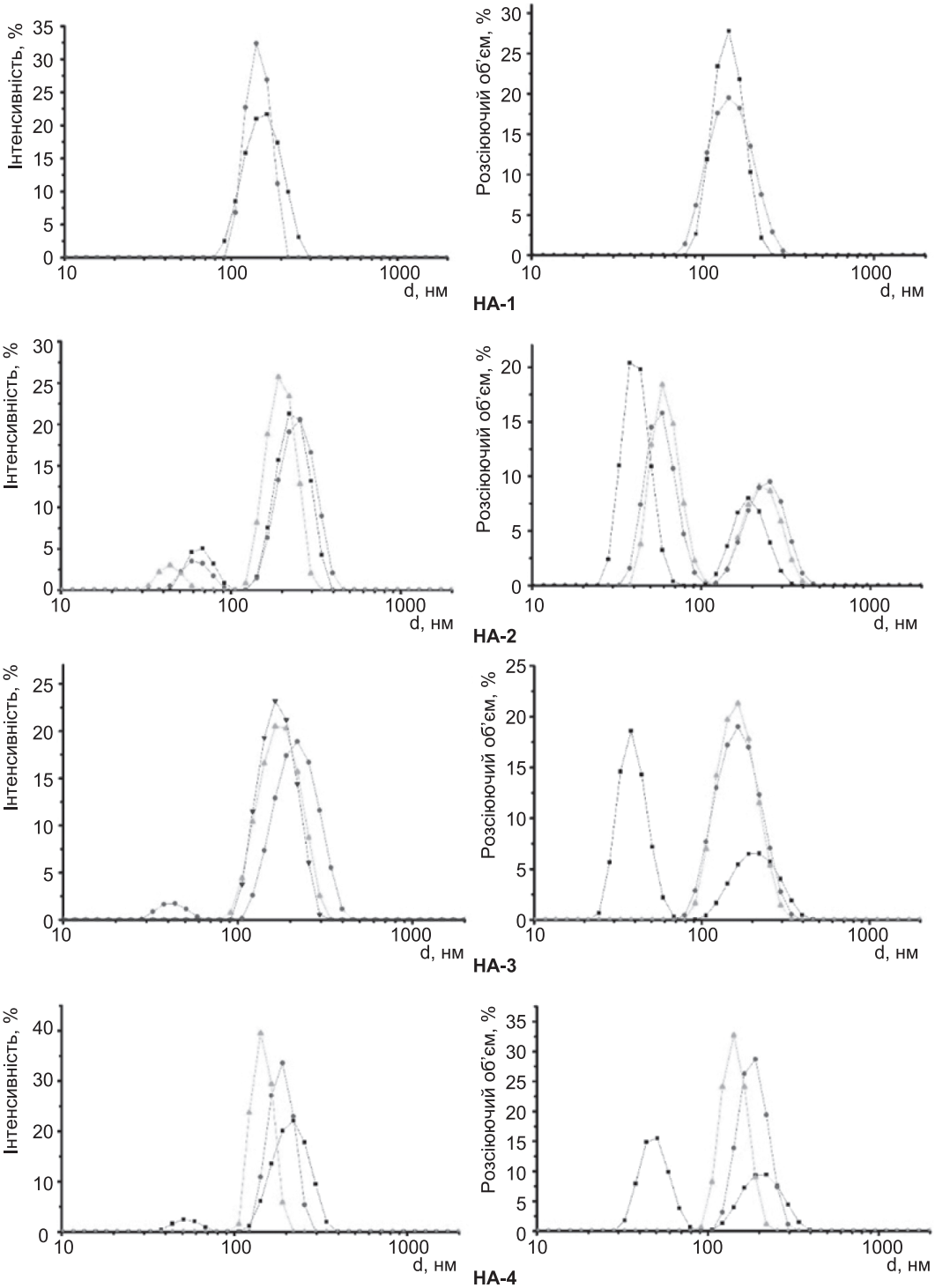


Рис. 2. Розподіл частинок гумінових фракцій за інтенсивністю та об'ємом

криву, інтенсивність поглинання якої зі збільшенням довжини хвилі поступово зменшується. Це характерно для класу гумусоподібних речовин.

Спектральні криві ГК дають інформацію про її структуру, наявність хромофорних груп і процес гуміфікації [2, 17–20, 27, 28]. В УФ спектрі ГК поглинають переважно неполярні спряжені та ненасичені π - π вуглецеві зв'язки конденсованих ароматичних структур та їх хромофорні групи. На спектральних лініях УФ спектра виявлено смугу поглинання 280 нм, що зумовлено C=O-групами та поліфенольною системою функціональних груп, а також смугу 250 нм, що свідчить про поглинання π -електронною системою C=C-зв'язків ароматичних бензоїдних структур різного ступеня конденсації. Спектри поглинання відрізняються кутом нахилу спектральної лінії, яка збільшується в УФ-спектрі, що свідчить про більшу концентрацію ароматичних структур.

Виявлено, що внесення органічних добрив сприяло різкому підвищенню поглинання в УФ спектрі (гіперхромний ефект) фракції ГК-I ґрунту. Гіперхромний ефект був зумовлений активними міжмолекулярними взаємодіями між неполярними ароматичними структурами [2, 17, 20, 29]. Це сприяло збільшенню макроструктурного розміру та стійкості гумінової надмолекулярної організації. Сидерати, навпаки, призвели до зниження амплітуди поглинання світла розчинів фракцій ГК-I, створивши гіпохромний ефект, спричинений

зниженням вмісту «неосинтезованих» ароматичних неполярних структур.

Розподіл частинок за розмірами. На рис. 2 показано результати вимірювань розподілу частинок за показником динамічного розсіювання світла (ДРС), розмірами зразків розчинів фракцій ГК-I, інформативними параметрами інтенсивності й об'єму. Досліджувані гумінові фракції складаються переважно з великої кількості дрібнодисперсних колоїдних частинок, що пов'язано з лужним середовищем, яке формує відкриту колоїдну організацію гумінових структур і сприяє вивільненню дрібних частинок [22]. Об'єм, який займають частинки великих розмірів, значно більший за загальний об'єм дрібніших частинок [21, 22, 30].

На основі отриманих результатів було ухвалено використовувати дані ДРС за розсіюючим об'ємом для детального аналізу розмірів частинок. Середні значення наведено в табл. 3. Подібний підхід використовували автори [21], які виявили 3 популяції в ГК (SRHA, SRFA та Aldrich) на основі об'ємного розподілу частинок: 10–100 нм, 100–1000 нм та > 1 мкм. У роботі [30] акцентовано увагу на об'ємному розподілі частинок, проаналізовано лужні гумати Aldrich, які розділено на 3 фракції: наночастинки (30–150 нм), субмікрочастинки (200–700 нм), мікрочастинки (1,6–5,6 мкм).

За результатами досліджень, фракція ГК-I з ґрунту без добрив (контроль) є монодисперсною системою

3. Середні параметри розподілу частинок за об'ємом і полідисперсністю фракцій ГК-I

Варіант	Коефіцієнт полідисперсності (КПД, або PDI)	Пік 1	Пік 2
		за розсіюючим об'ємом,	за розсіюючим об'ємом
		d, нм	
HA-1	0,373 ± 0,066	150 ± 5	–
HA-2	0,723 ± 0,034	232 ± 12	62 ± 3 (сильно виражений)
HA-3	0,532 ± 0,023	215 ± 8	39 ± 2 (слабко виражений)
HA-4	0,512 ± 0,062	212 ± 25	49 ± 9 (слабко виражений)

з найнижчим коефіцієнтом полідисперсності (PDI) — 0,373 — з розподілом субмікрочастинок із розмірами переважно 150 нм. Із застосуванням органічних добрив збільшилася полідисперсність у розподілі частинок за розмірами розчинів фракції ГК-I, що зумовлено появою другого піку нанорозмірних частинок або популяції наночастинок, менших за 100 нм. За внесення органічних добрив у ГК фракції значення PDI було найвищим — 0,723, що можна пояснити формуванням чіткого бімодального розподілу частинок за розмірами, представленого двома вираженими неперекритими піками: субмікрочастинок розміром 232 нм і наночастинок — 69 нм (див. табл. 3).

Із внесенням у ґрунт органічних добрив із сидератами полідисперсність

гумінових фракцій зменшилася, що зумовлено зниженням чіткості бімодального розподілу в зв'язку зі зменшенням розподілу популяції наночастинок (див. рис. 3, НА-3, НА-4). Також виявлено, що середні розміри популяцій наночастинок фракції ГК ґрунту за сидерації зменшуються (39 і 49 нм), що пов'язано з меншою кількістю молекулярних прекурсорів, які сприяють гідрофобній агрегації, та збільшенням розміру гумінових колоїдних частинок. Результати дослідження можуть бути корисними для моніторингу трансформації ГР ґрунтів під впливом сільськогосподарської діяльності, що дає змогу прогнозувати властивості й поведінку новоутворених гумінових фракцій на молекулярному та наноколоїдному рівнях.

Висновки

Тривале внесення зною в дерново-підзолистий ґрунт ефективно вплинуло на новоутворення ГР та колоїдно-хімічні характеристики лабільної фракції ГК, зокрема, на збільшення вмісту гідрофобних ароматичних конденсованих структур, накопичення й розмір популяцій наночастинок, що сприяло підвищенню якості ОРГ ґрунту.

Із використанням органічних добрив підвищилася полідисперсність субмікрогетерогенного стану розчину фракцій

ГК-I ґрунту, що зумовлено утворенням дрібнодисперсної популяції наночастинок (39–69 нм). За внесення органічних добрив виявлено гіперхромний ефект в УФ спектрах поглинання фракції ГК-I ґрунту, що свідчить про високий вміст ароматичних конденсованих структур, які сприяють активній міжмолекулярній асоціації та агрегації з утворенням великих за розмірами гідрофобних надмолекулярних агрегатів ГК-1.

Skrylnyk Ye.¹, Popirnyi M.², Krylach S.³, Krykha N.⁴, Kutova A.⁵, Lisovyi M.⁶, Shymel V.⁷, Shovkun O.⁸

^{1–3, 5–8}National Scientific Center «Institute of Soil Science and Agrochemistry named after O.N. Sokolovskyi», 4 M. Semenko Str, Kharkiv, 61024, Ukraine; ⁴V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine; e-mail: ¹orgminlab@gmail.com, ²popirnyi@gmail.com, ³svitlana.krylach@ukr.net, ⁴kamneva@karazin.ua, ⁵kutova.ang@gmail.com, ⁶labl@meta.net, ⁷shimel62@ukr.net, ⁸as131296123@gmail.com; ORCID:

¹0000-0002-8642-8547, ²0009-0002-0651-9324, ³0000-0002-3347-6561, ⁴0000-0003-1470-0393, ⁵0000-0003-2680-566X, ⁶0000-0002-9394-2974, ⁷0000-0002-6698-5936, ⁸0009-0008-4350-1071

Effect of organic fertilizers and siderates on colloidal chemical characteristics of labile fractions of humic acids of the sod-podzolic soil

Goal. To study the effect of organic fertilizers and siderates on the colloidal chemical characteristics (size of colloidal particles) of the labile fraction of humic acids of the sod-podzolic

soil. **Methods.** Field (sampling of soil samples), laboratory (analysis of soil samples by methods of dynamic light scattering and spectroscopy), mathematical and statistical (processing of experimental data). **Results.** Soil samples were taken on the territory of the Volyn State Agricultural Experimental Station in the Volyn oblast in the zone of Polissia. It was found that the introduction of organic fertilizers and siderates into the soil contributed to an increase in the content of humic acids of the labile fraction of organic matter of the sod-podzolic soil, and an increase in the polydispersity of the solution of the labile fraction of humic acids of the sod-podzolic soil, which was due to the appearance of a fine population of nano-particles up to 100 nm in size. By adding manure, the content of aromatic condensed structures and polydispersity of the humic acid fraction significantly increased, which was associated

with the formation of a clear and stable bimodal distribution of colloidal particles with a high content of populations of nano-particles and submicrofractions with a size of 150–250 nm. The use of siderates caused the population of nano-particles to fluctuate, which reduced the polydispersity of the labile fractions of humic acids and slowed the formation of an unstable bimodal distribution. **Conclusions.** With the use of an organic fertilizer system, the content of hydrophobic aromatic non-polar structures increased, which led to an active neoplasm of humus substances and an increase in polydispersity due to the accumulation of stable populations of nano-particles that increased the size of humic aggregates and contributed to the stability of fractions of labile humic acids.

Key words: nano-particles, organic fertilizers, polydispersity, particle distribution.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agroviznyk202507-02>

Бібліографія

1. Piccolo A., Drosos M. The essential role of humified organic matter in preserving soil health. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2025. 12. doi: 10.1186/s40538-025-00730-0
2. Piccolo A., Drosos M. The supramolecular structure of the soil humeome and the significance of humification. *Advances in Agronomy*. 2024. 188. P. 405–455. doi: 10.1016/bs.agron.2024.06.006
3. Angelico C., Colombo Di., Iorio E. et al. Humic Substances: From Supramolecular Aggregation to Fractal Conformation — Is There Time for a New Paradigm? *Applied Sciences*. 2023. 13(4). 2236. doi: 10.3390/app13042236
4. Yang J., Li A., Yang Y. et al. Soil organic carbon stability under natural and anthropogenic-induced perturbations. *Earth-Science Reviews*. 2020. 205:103199. doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103199
5. Dudek M., Łabaz B., Bednik M., Medyńska-Juraszek A. Humic Substances as Indicator of Degradation Rate of Chernozems in South-Eastern Poland. *Agronomy*. 2022. 12733. doi: 10.3390/agronomy12030733
6. Deng M., Ma H., Sadeghpour A. et al. Responses of crop production and soil health to chemical nitrogen fertilization in a maize-wheat rotation system. *Frontiers in Environmental Science*. 2023. 11. doi: 10.3389/fenvs.2023.1108288
7. Xua J., Zhaoa B., Maoc J. et al. Does P-deficiency fertilization alter chemical compositions of fulvic acids? Insights from long-term field studies on two contrasting soils: A Fluvisol and an Anthroisol. *Soil & Tillage Research*. 2018. 178. P. 189–197. doi: 10.1016/j.still.2018.01.005
8. Li M., Hu H., He X. et al. Organic Carbon Sequestration in Soil Humic Substances As Affected by Application of Different Nitrogen Fertilizers in a Vegetable-Rotation Cropping System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019. 67(11). P. 3106–3113. doi: 10.1021/acs.jafc.8b07114
9. Jiménez-González M.A., Almendros G., Wagoner D.C. et al. Assessment of the molecular composition of humic acid as an indicator of soil carbon levels by ultra-high-resolution mass spectrometric analysis. *Organic Geochemistry*. 2020. 143:104012. doi: 10.1016/j.orggeochem.2020.104012
10. Vinci G., Gangemi S., Bridoux M. et al. Molecular properties of the Humeome of two calcareous grassland soils as revealed by GC/qTOF-MS and NMR spectroscopy.

Chemosphere. 2021. 279:130518. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130518

11. Drosos M., Vinci G., Spaccini R., Piccolo A. Molecular dynamics of organic matter in a tilled soil under short term wheat cultivation. *Soil and Tillage Research*. 2020. 196:104448. doi: 10.1016/j.still.2019.104448

12. Schellekens J., Almeida-Santos T., Macedo R.S. et al. Molecular composition of several soil organic matter fractions from anthropogenic black soils (Terra Preta de Indio) in Amazonia — a pyrolysis-GC/MS study. *Geoderma*. 2017. 288. P. 154–165. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.11.001

13. Baveye P.C., Wander M. The (Bio) Chemistry of Soil Humus and Humic Substances: Why Is the “New View” Still Considered Novel After More Than 80 Years? *Frontiers Environmental Science*. 2019. 7. doi: 10.3389/fenvs.2019.00027

14. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M. et al. Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters. *Journal Environmental Quality*. 2019. 48. P. 217–232. doi: 10.2134/jeq2019.02.0041

15. Tombácz E. Colloidal properties of humic acids and spontaneous changes of their colloidal state under variable solution conditions. *Soil Science*. 1999. 164. P. 814–824.

16. Beckett R., Jue Z., Giddings J.C. Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation. *Environmental Science & Technology*. 1987. 27: 289195. 10.1021/es00157a010

17. Ukalska-Jaruga A., Bejger R., Debaene G., Smreczak B. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. *Agronomy*. 2021. 11:1067. doi: 10.3390/agronomy11061067

18. Olk D.C., Bloom P.R., De Nobili M. et al. Using Humic Fractions to Understand Natural Organic Matter Processes in Soil and Water: Selected Studies and Applications. *Journal of Environmental Quality*. 2019. 48. P. 1633–1643. doi: 10.2134/jeq2019.03.0100

19. Wu M., Huang Y., Zhao X. et al. Effects of different spectral processing methods on soil organic matter prediction based on VNIR-SWIR spectroscopy in karst areas, Southwest China. *Journal of Soils and Sediments*. 2024. 24. P. 914–927. doi: 10.1007/s11368-023-03691-9

20. De Aguiar T.C., de Oliveira Torchia D.F., van Tol de Castro T.A. et al. Spectroscopic-chemometric modeling of 80 humic acids confirms the structural pattern identity of humified organic matter despite different formation environments. *Science of The Total Environment*. 2022. 833:155133. 10.1016/j.scitotenv.2022.155133

21. Esfahani M.R., Stretz H.A., Wells M.J.M. Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation. *Science of The Total Environment*. 2015. 537. P. 81–92. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.001

22. Klucakova M. Size and charge evaluation of standard humic and fulvic acids as crucial factors to determine their environmental behavior and impact. *Frontiers in Chemistry*. 2018. 6:235. doi.org/10.3389/fchem.2018.00235

23. Kravchenko Y., Rogovska N., Petrenko L. et al. Quality and dynamics of soil organic matter in a typical Chernozem of Ukraine under different long-term tillage systems. *Canadian Journal of Soil Science*. 2012. 92:429438. doi: 10.4141/cjss2010-053

24. Koković N., Saljnikov E., Eulenstein F. et al. Changes in Soil Labile Organic Matter as Affected by 50 Years of Fertilization with Increasing Amounts of Nitrogen. *Agronomy*. 2021. 11:2026. doi: 10.3390/agronomy11102026

25. Якість ґрунту. Визначення групового та фракційного складу гумусу за методом Тюріна у модифікації Пономарьової та Плотникової: ДСТУ 7828:2015. [Чинний від 22.06.2015]. Київ: Держспоживстандарт України, 2015. 9 с.

26. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratio. *Soil Science Society of America Journal*. 1977. 41. P. 352–358. doi:10.2136/sssaj1977.03615995004100020037x

27. Borisover M, Lordian A, Levy G.J. Water-extractable soil organic matter characterization by chromophoric indicators: effects of soil type and irrigation water quality. *Geoderma*. 2012. 179(180) P. 28–37. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.02.019
28. Mielnik L., Kowalczyk P. Optical characteristic of humic acids from lake sediments by excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC model. *Journal of Soils and Sediments*. 2018. 18. P. 2851–2862 doi: 10.1007/s11368-018-1947-x
29. Popirny M.A., Nikolov O.T., Skrylnik E.V. Effect of soil tillage intensity on the composition, physical and chemical properties of the second fraction of humic acids extracted from the typical black soil. *Biophysical Bulletin*. 2016. 1(35). P. 34–45. doi: 10.26565/2075-3810-2016-35-05
30. Tarasevich Yu.I., Dolenko S.A., Trifonova M.Yu., Alekseenko E.Yu. Association and Colloid-Chemical Properties of Humic Acids in Aqueous Solutions. *Colloid Journal*. 2013. 75(2). P. 207–213. doi: 10.1134/S1061933X13020166