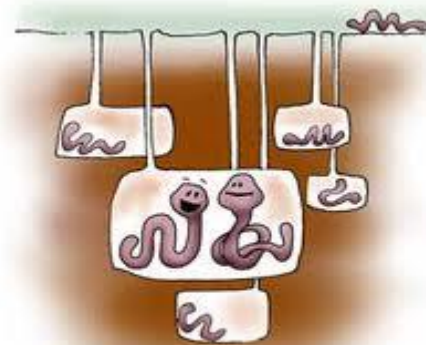
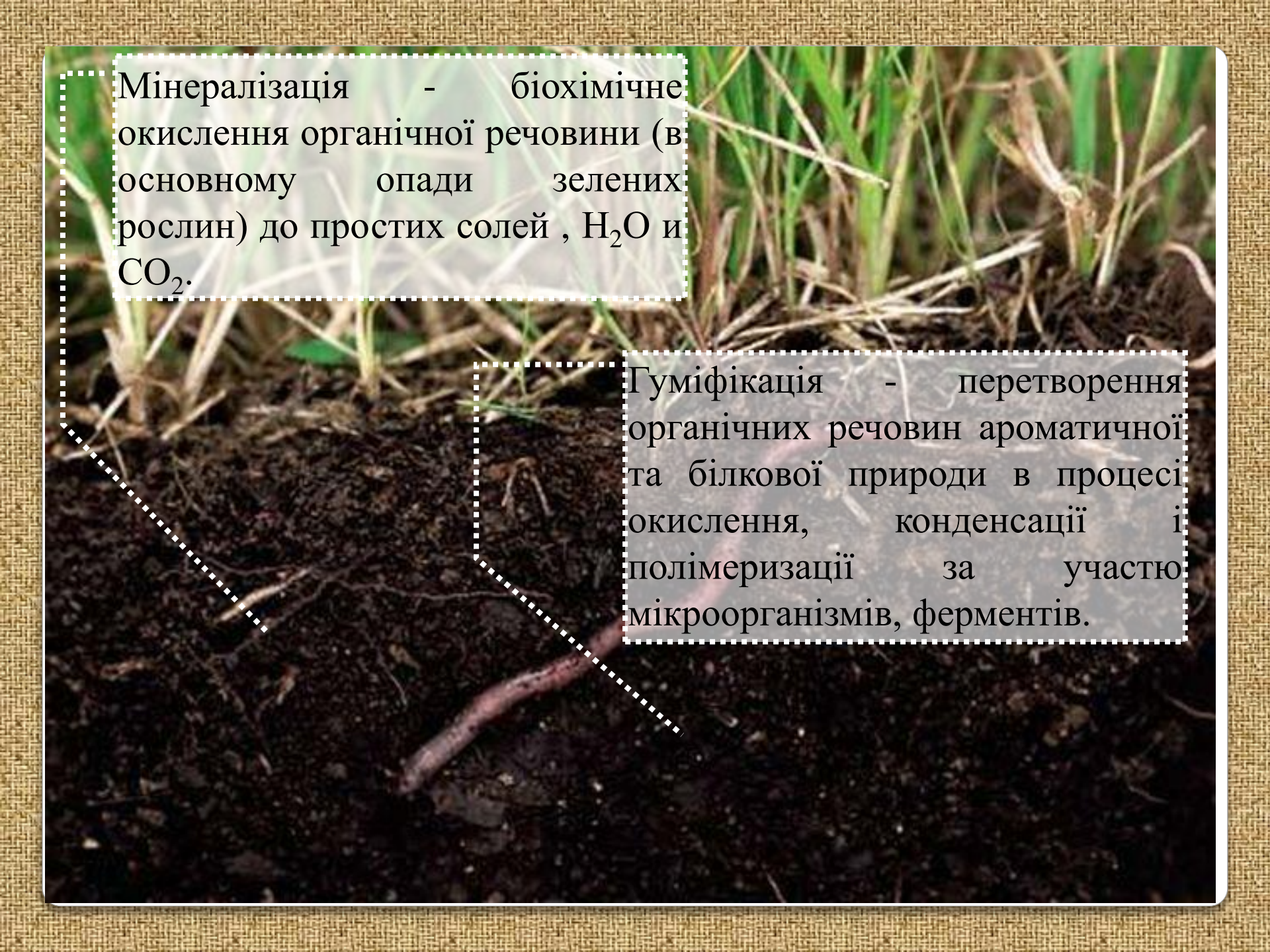


Гуміфікація

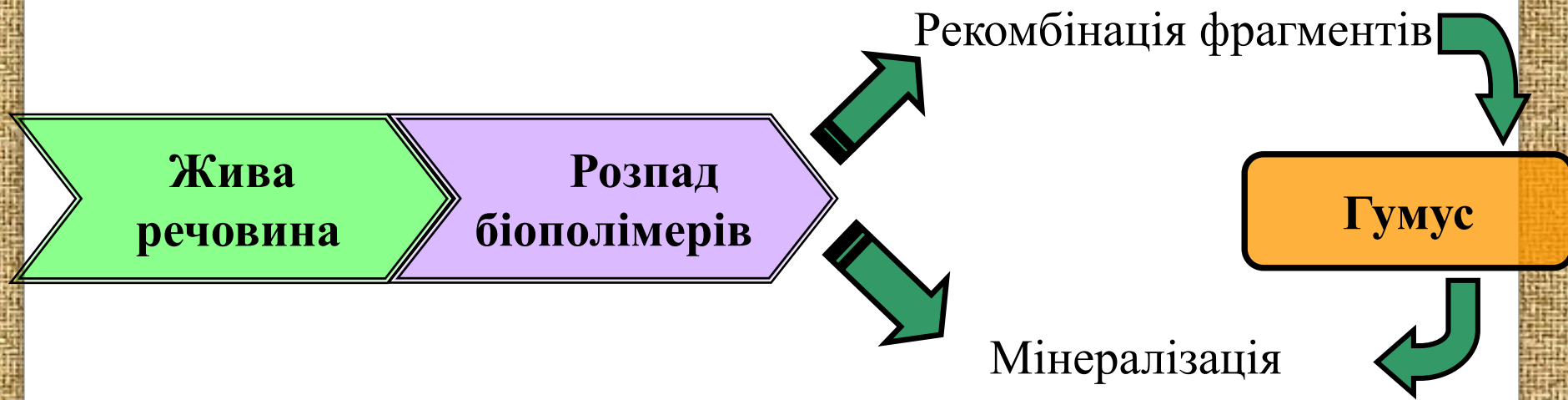
- ✓ Механізми міграції та утримання мікроелементів в земній корі.
- ✓ Гуміфікація. Гумусові речовини – головні комплексоутворювачі в біосфері.
- ✓ Компоненти гумусу. Гумінові та фульвокислоти, їх вміст в ґрунтах, поверхневих водах, біогеохімічна роль.



The background image shows a close-up of dark, rich soil with several plant roots extending downwards. Some roots are reddish-brown, while others are lighter. The soil surface is covered with dry, yellowish-brown plant matter and some green grass blades. Two semi-transparent text boxes with dashed borders are overlaid on the image. The first box is in the upper left, and the second is in the lower right.

Мінералізація - біохімічне окислення органічної речовини (в основному опади зелених рослин) до простих солей, H_2O и CO_2 .

Гуміфікація - перетворення органічних речовин ароматичної та білкової природи в процесі окислення, конденсації і полімеризації за участю мікроорганізмів, ферментів.



На швидкість гумусоутворення впливає:

- водно-повітряний режим ґрунтів (аеробні або анаеробні умови)
- тепловий режим
- хімічний склад залишків, що розкладаються і характер їх надходження
- видовий склад і інтенсивність життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів
- гранулометричний склад і фізико-хімічні властивості ґрунтів.

Різновиди ґрунтів



Болотно-підзолиста

Підзолиста

Дерново-підзолиста

Сіра лісова

Чорнозем

Лугова-чорноземна



Гуміфікація - другий за масштабністю процес перетворення органічної речовини після фотосинтезу.

В результаті фотосинтезу щорічно зв'язується близько $50 \cdot 10^9$ т атмосферного вуглецю, а при відмиранні живих організмів на земній поверхні звільняється близько $40 \cdot 10^9$ т С.

Щорічно в процес гуміфікації втягується $0,6-2,5 \cdot 10^9$ т С.

Органічна
речовина ґрунту

Рослинні залишки,
10-15%

Гумус, 85-90%

Гумін, 30%

Гумусові кислоти,
70%

Гумінові кислоти

Фульвокислоти



Гумінові речовини(від лат. humus - земля, ґрунт) вперше виділені з торфу німецьким вченим Ф. Ахардом у 1786 році.

Гумус - органічна речовина ґрунту, що утворюється за рахунок розкладання рослинних і тваринних залишків і продуктів їх життєдіяльності .

В. И. Вернадський: гумус продукт коеволюції живої і неживої планетарної речовини.

Кількість гумусу - показник родючості ґрунту.

Хронологія розвитку поглядів про будову гумінових речовин (ГР)

Історичний період	Наукова парадигма
1786-1900	ГР як індивідуальні речовини ґрунтів і горючих копалин (Achard, Berzelius, Mulder)
1900-1940	ГР як суміш групових фракцій, індивідуальних речовин (Oden) ГР – суміш близьких, але не ідентичних сполук (Шмук)
1940-1980	ГР як складна суміш специфічних високомолекулярних сполук - підсистема ґрунтової органічної речовини (Кононова, Александрова, Орлов, Schnitzer, Flaig, Stevenson)
1980-2000	ГР як основна частина природної органічної речовини і ґрунтів, агрегати і міцели низькомолекулярних сполук, супрамолекулярні системи. (Werdhaw, Piccolo, Gaetano, Hatcher, Cooper)
2000-2011	ГР як молекулярний ансамбль, складна система, що підкорюється стохастичним законам розвитку.

Поширення гумусу

Вміст гумусу в природних водах: морська вода 0.1–3 мг/л, річна — 20 мг/л, болота — до 200 мг/л. Вміст гумінових речовин в ґрунті: 1-12%.

Джерело гумінової речовини

Буре вугілля
відходи добутку
бурого вугілля



50-85% гумінових кислот



Лігнін (відходи
целюлозно-
паперового
виробництва)

20-30% гумінових кислот

Сапропель
мулисті донні
відкладення



15-35% гумінових кислот



Торф з різних
родовищ

25-40% гумінових кислот

Методи виділення гумінових речовин:

- лужна екстракція (розчинами аміаку, КОН, NaOH) з утворенням водорозчинних солей (гумата калію і натрію).
- механічне подрібнення бурого вугілля з твердим лугом, з утворенням гумату калію і натрію.



Склад гумусу

Гумінові кислоти (ГК) – група гумусових кислот, розчинних в лугах і нерозчинних у кислотах.

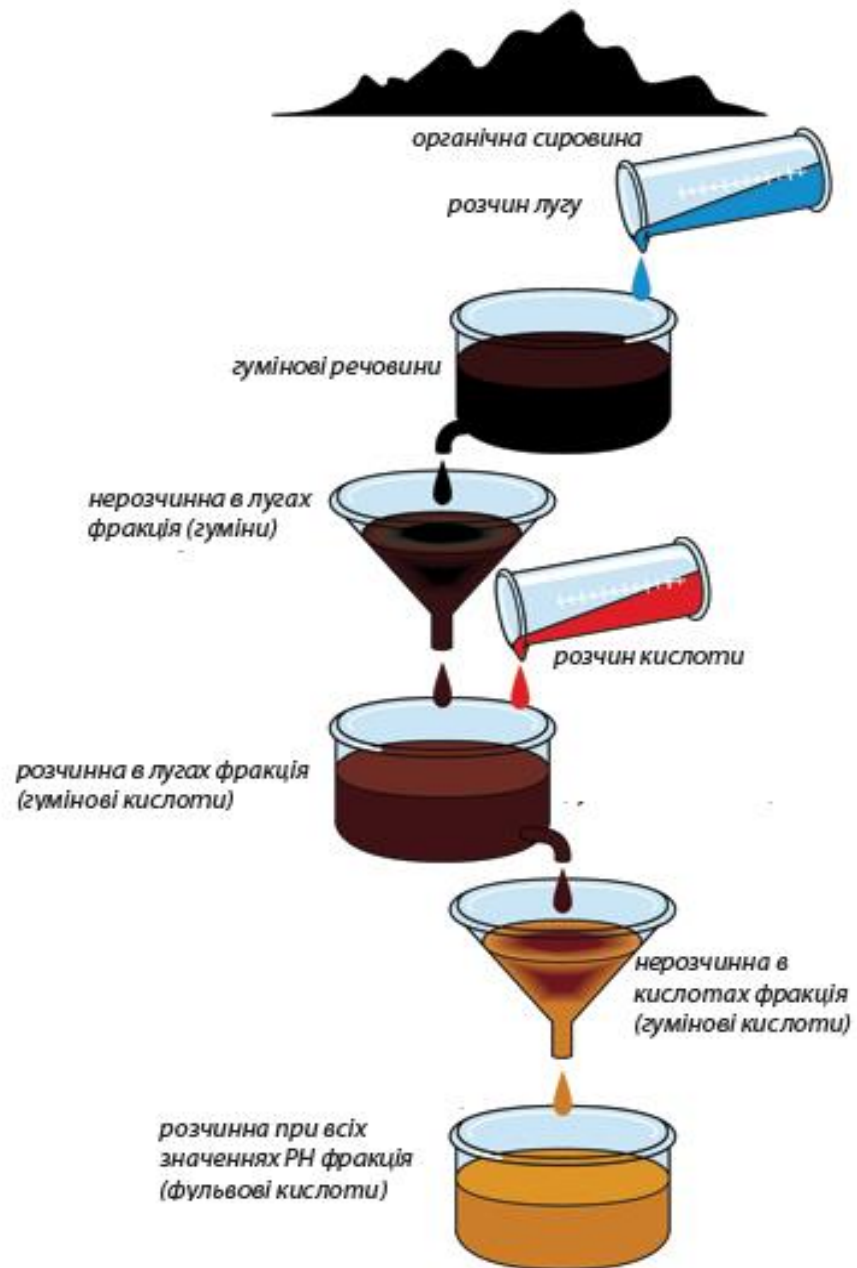
Фульвокислоти (ФК) – група гумусових кислот, розчинних у воді, лугах та кислотах.

Гімомеланові кислоти – фракція гумусових кислот, що розчиняються в спирті та мають темно-червоне забарвлення. Дані сполуки інтенсивно поглинають випромінювання в інтервалі $1700-1720 \text{ см}^{-1}$.

Гумін – органічна речовина, що входить до складу ґрунту, не розчиняється в кислотах, лугах, органічних розчинниках.

Ульмін – органічна нейтральна речовина (суміш складних органічних сполук) бурого кольору, яка не розчиняється у воді, мало реакційноздатна. При дії лугів перетворюється в ульмінову кислоту

($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$ + зольні сполуки)



Гумінові речовини мають нерегулярну будову, гетерогенність структурних елементів і характеризуються полідисперсністю.

Гумусові кислоти - найбільш рухливі і реакційно здатні компоненти гумусу, які беруть активну участь в хімічних процесах, що протікають в екосистемах. [Stevenson, 1982]

Гумусові кислоти - клас високомолекулярних органічних азотовмісних кислот з бензоїдним ядром.

Молекулярна маса гумінових кислот: 500 ÷ 200 000 і більше.

Відносна молекулярна маса умовно приймається рівною 1300-1500

Брутто-формула гумусових кислот

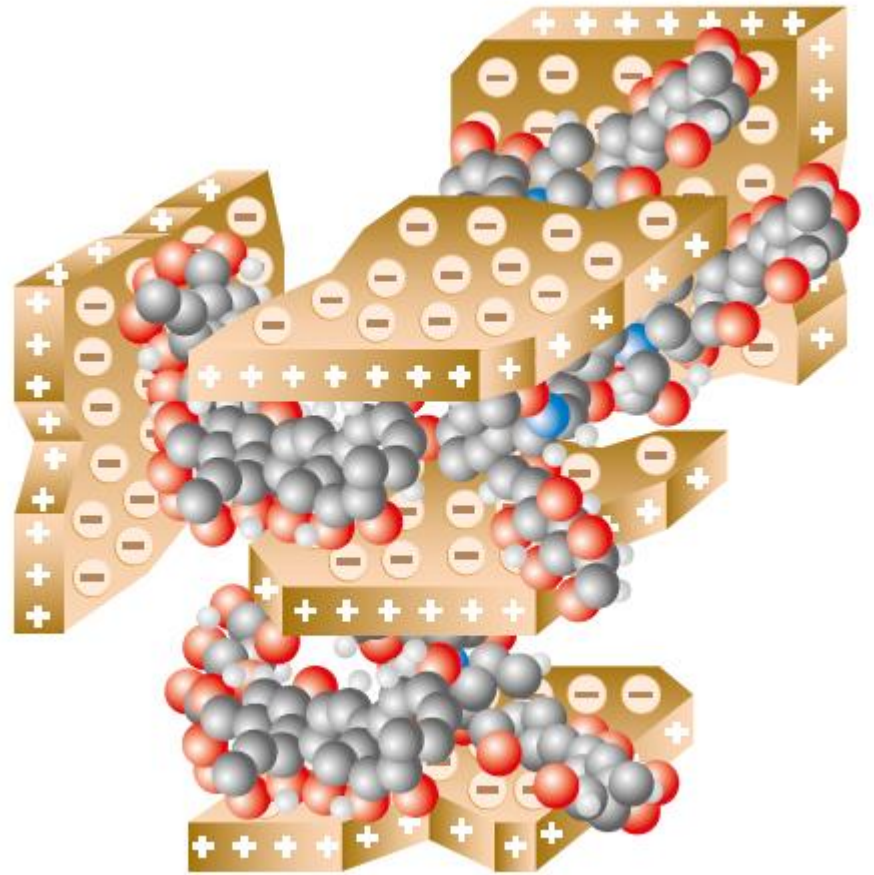
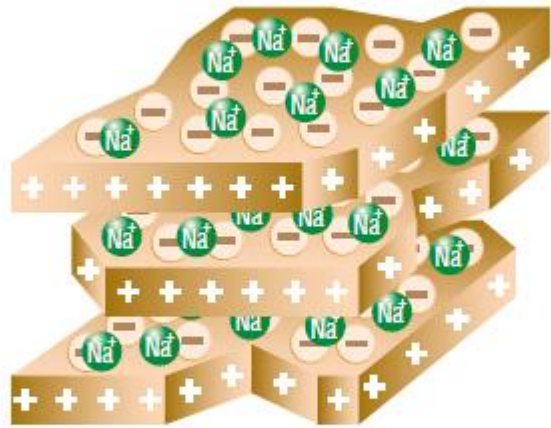


M – іони металів

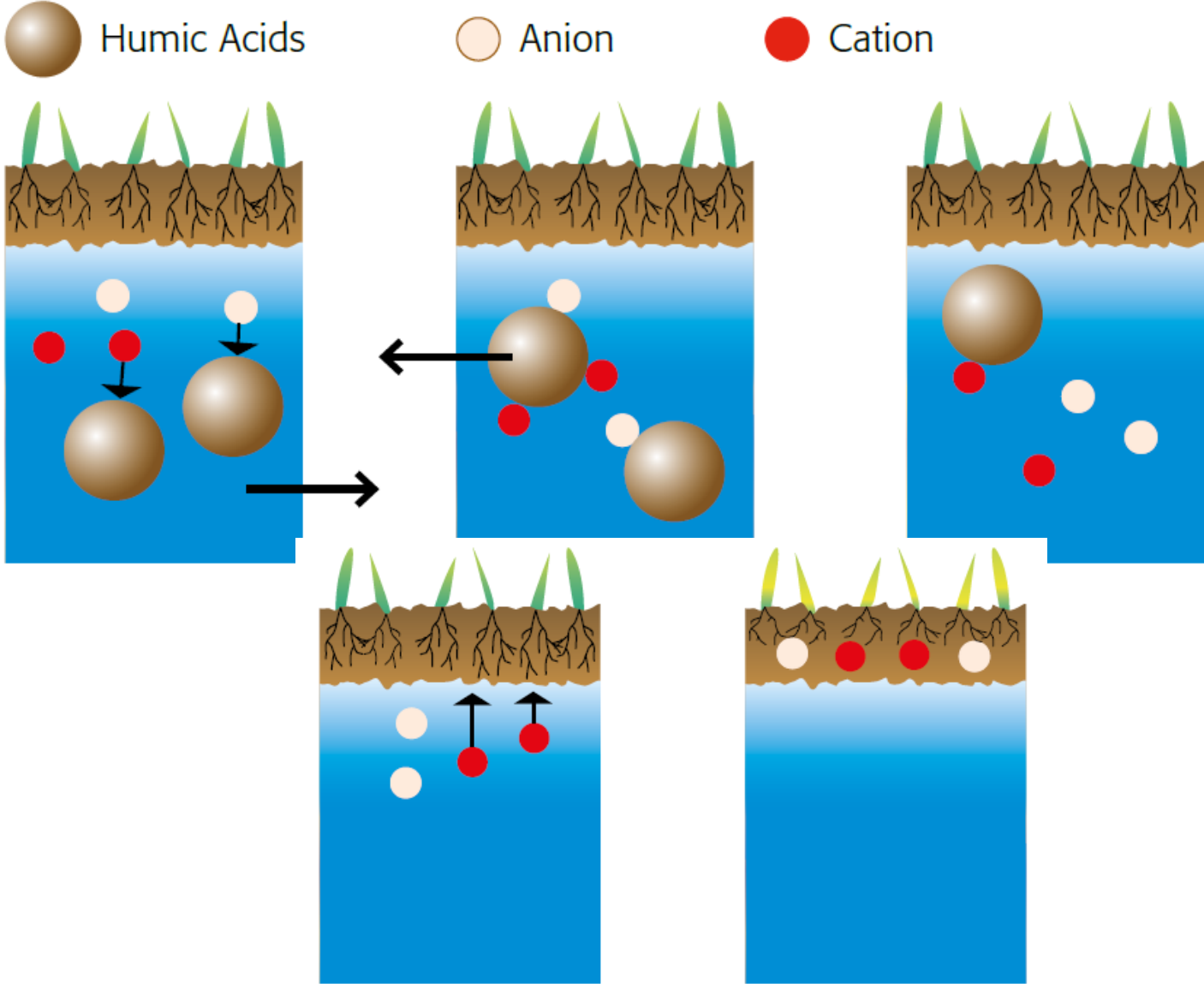
x, y, z, p, q, t, m, n – стехіометричні коефіцієнти

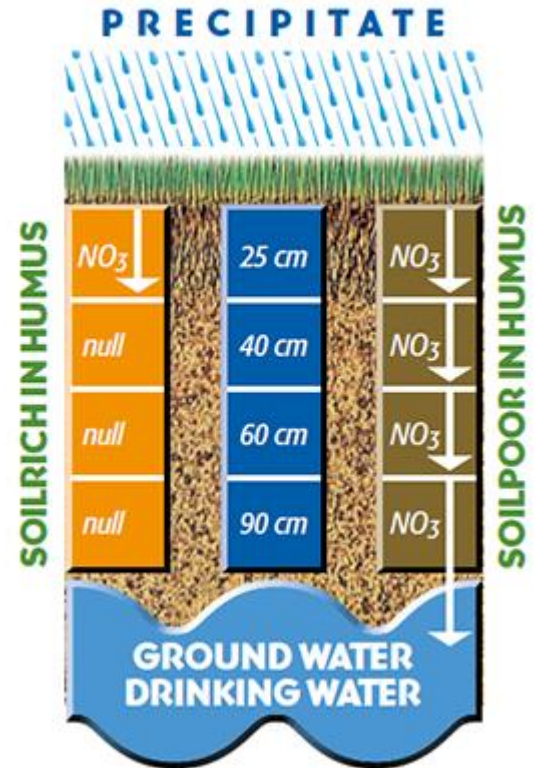
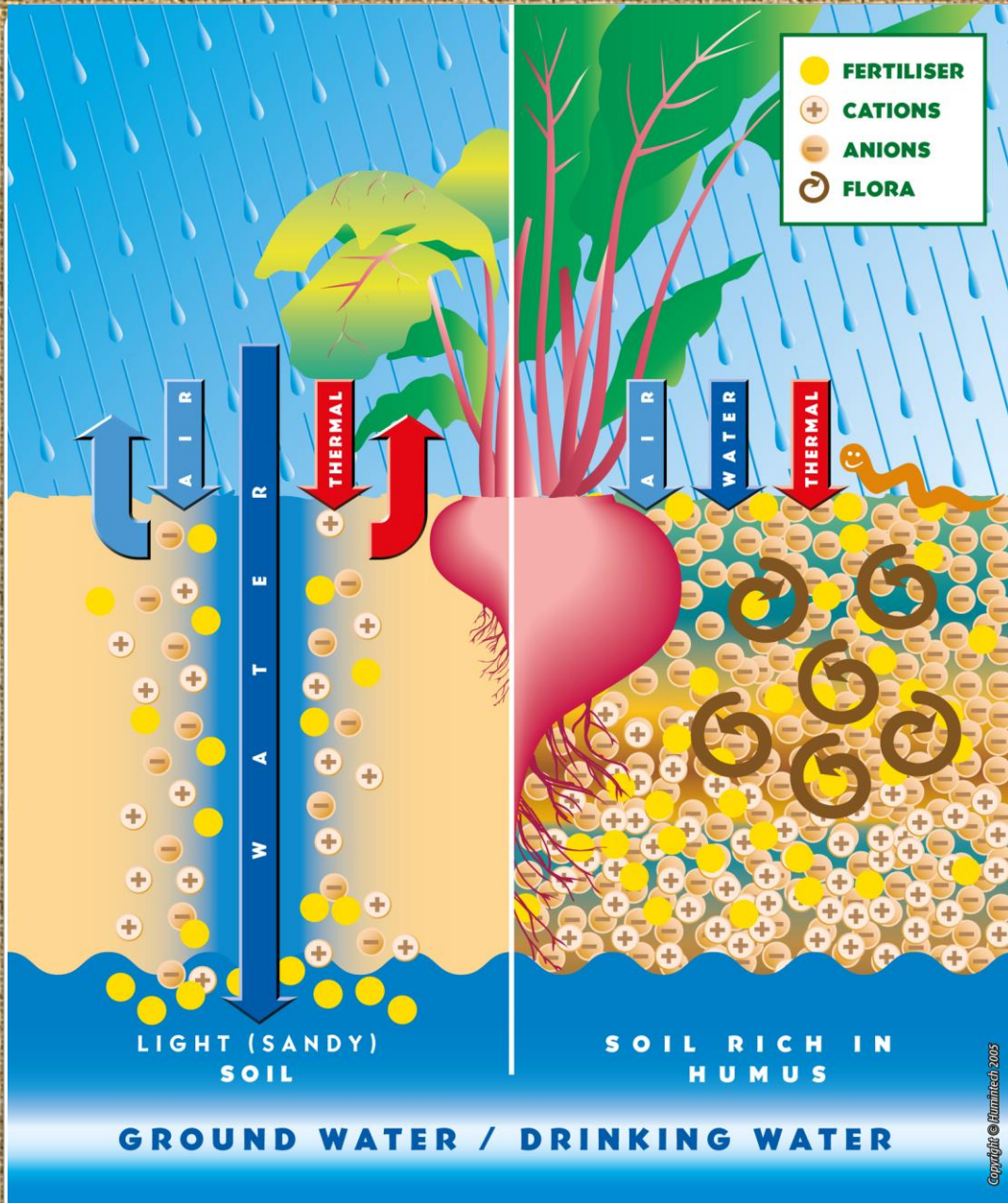
Біосферні функції гумінових речовин, що впливають на розвиток рослин

- Акумулятивна** – здатність гумінових речовин накопичувати довгострокові запаси всіх елементів живлення, вуглеводів, амінокислот в різних середовищах;
- Транспортна** – утворення комплексних органомінеральних сполук з металами та мікроелементами, які активно мігрують в рослини;
- Регуляторна** – гумінові речовини формують забарвлення ґрунту і регулюють мінеральне живлення, катіонний обмін, буферність і окислювально-відновні процеси в ґрунті;
- Протекторна** – шляхом сорбції токсичних речовин і радіонуклідів гумінові речовини запобігають їх надходженню до рослин.
- Фізіологічна** – стимулювання проростання насіння, активізування дихання рослин; підвищення стійкості організмів до запальних процесів.



Гумінові кислоти зменшують вплив солей на рослини





HA HUMIC ACIDS
P PHOSPHATE
Fe IRON
Al ALUMINUM
FLORA

WITHOUT HUMIC ACIDS | **WITH HUMIC ACIDS**

ACIDIC SOIL
 pH - LEVEL BELOW 7

Copyright © Humitech 2020

Detailed description: This diagram illustrates nutrient availability in acidic soil (pH < 7). On the left, 'WITHOUT HUMIC ACIDS', nutrients are mostly in insoluble forms: AlPO₄ (not soluble), FePO₄ (not soluble), and Fe + HA (not soluble). On the right, 'WITH HUMIC ACIDS', humic acids (HA) form soluble complexes: Al-Humate, Fe-Humate, and Fe + HA. A legend identifies the symbols for Humic Acids (HA), Phosphate (P), Iron (Fe), Aluminum (Al), and Flora.

HA HUMIC ACIDS
P PHOSPHATE
Ca CALCIUM
FLORA

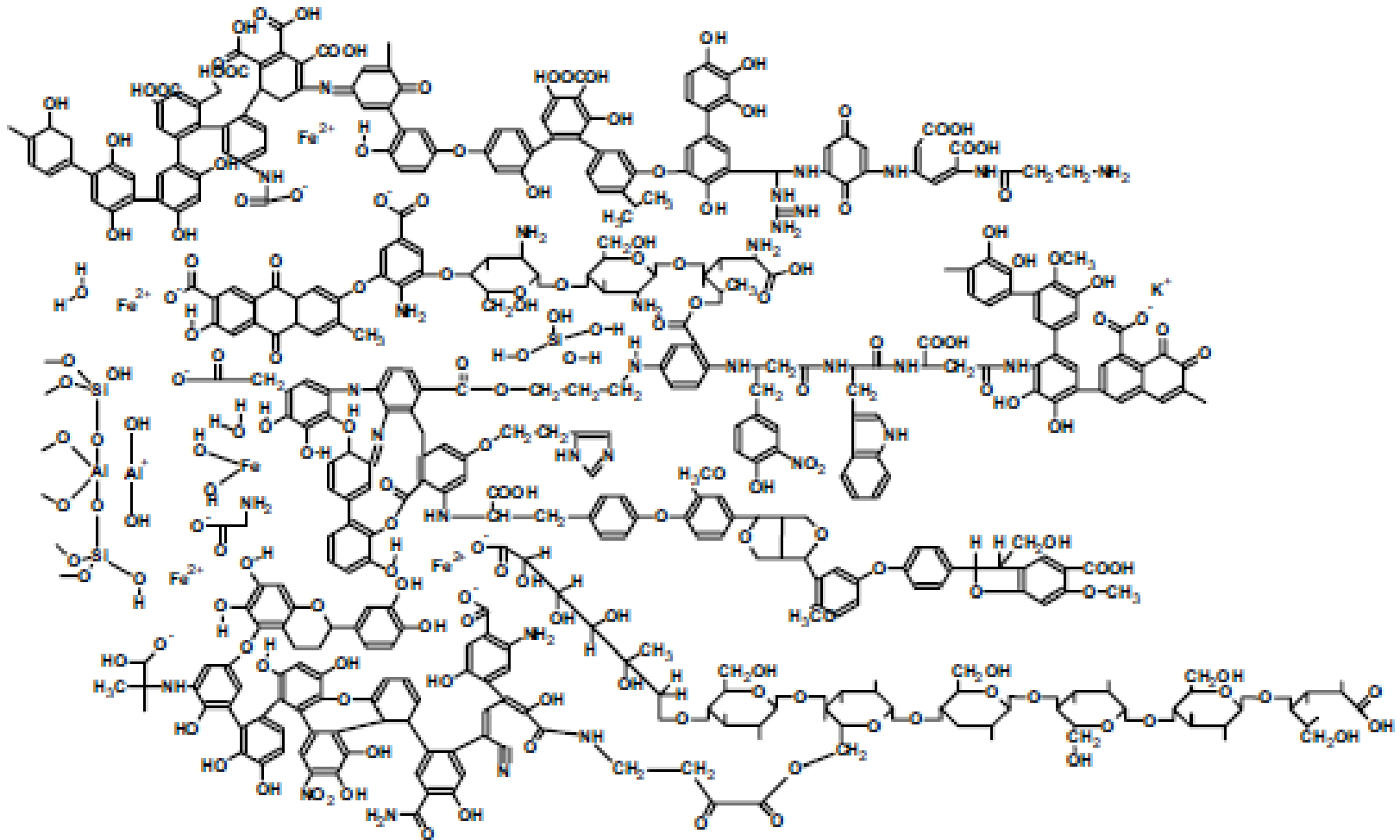
WITHOUT HUMIC ACIDS | **WITH HUMIC ACIDS**

ALKALINE SOIL
 pH - LEVEL ABOVE 7

Copyright © Humitech 2020

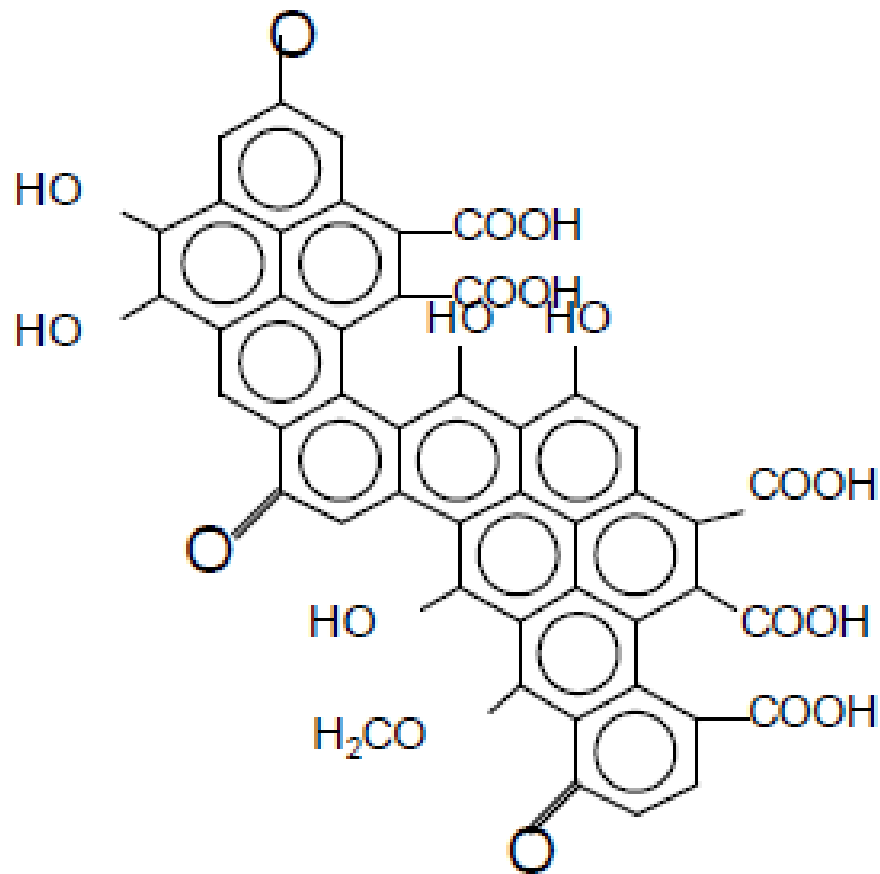
Detailed description: This diagram illustrates nutrient availability in alkaline soil (pH > 7). On the left, 'WITHOUT HUMIC ACIDS', nutrients are mostly in insoluble forms: Ca₃(PO₄)₂ (not soluble), P + Ca (not soluble), and Ca + HA (not löslich). On the right, 'WITH HUMIC ACIDS', humic acids (HA) form soluble complexes: Ca-Humate and Ca + HA. A legend identifies the symbols for Humic Acids (HA), Phosphate (P), Calcium (Ca), and Flora.

Структурні моделі гумусу

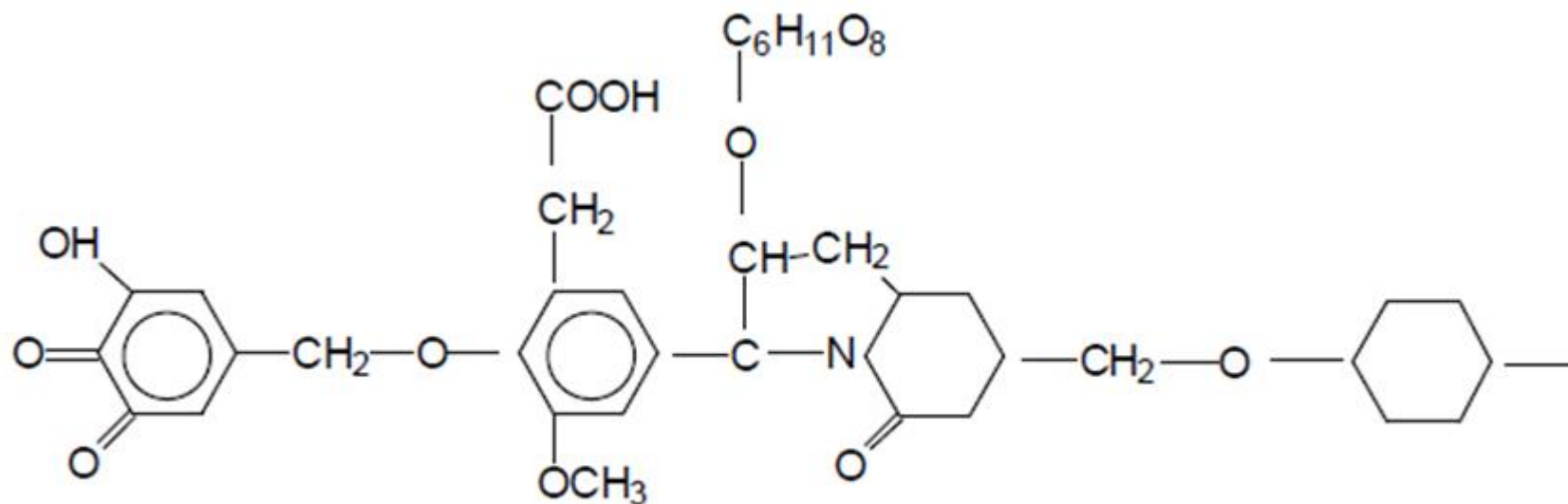


Гіпотетичний структурний фрагмент гумусових кислот ґрунту
[Kleinhempel, 1970]

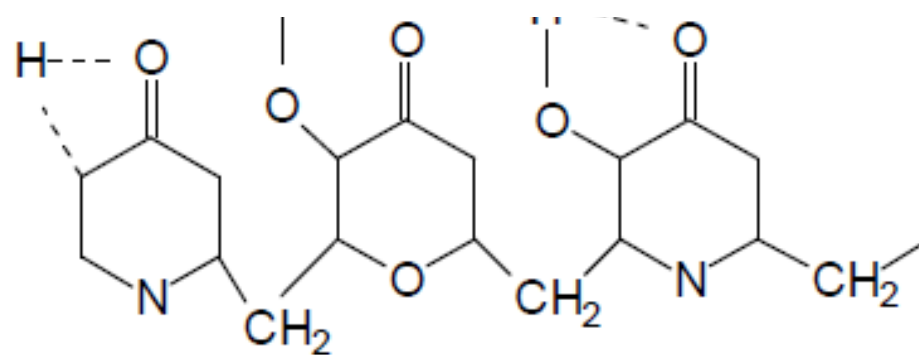
1. Модель В.И.Касаточкина



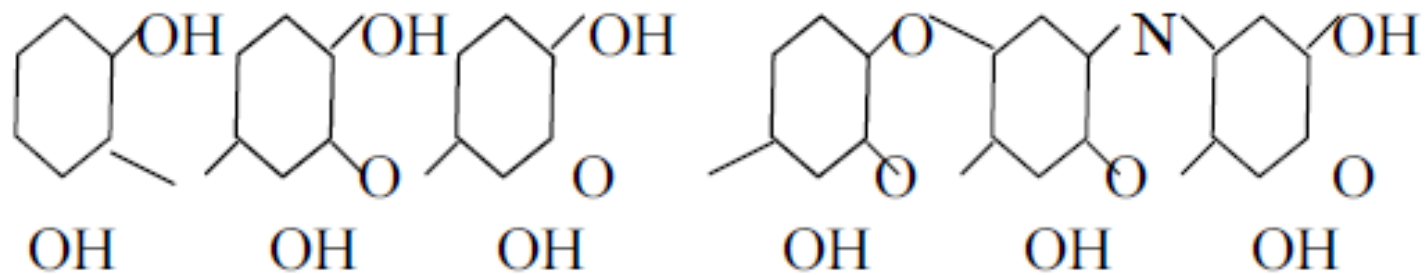
2. Модель С.С.Драгунова



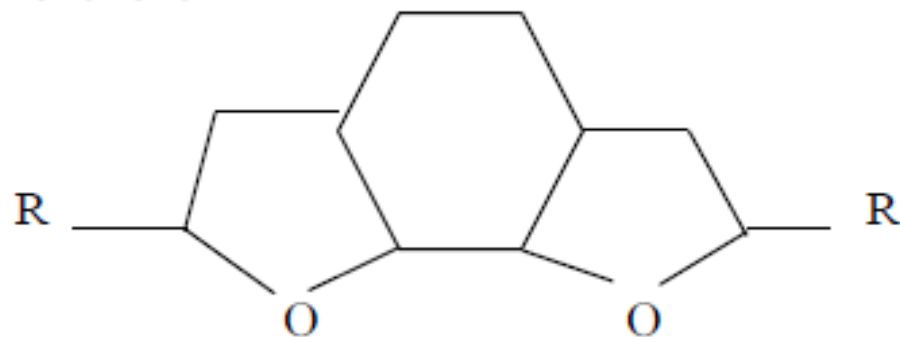
3. Модель Фельбека



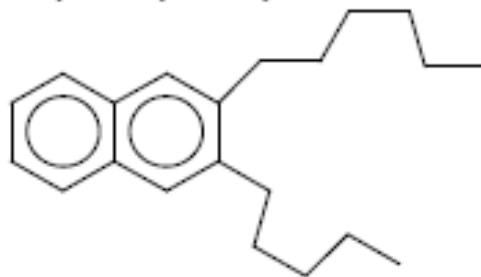
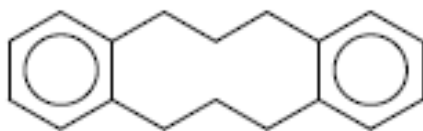
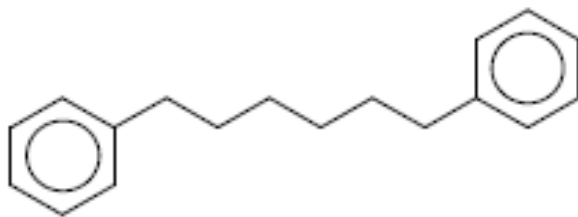
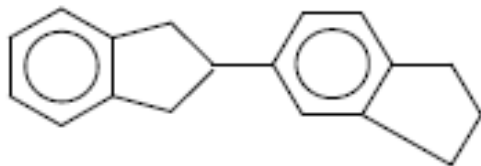
4. Модель Свейна



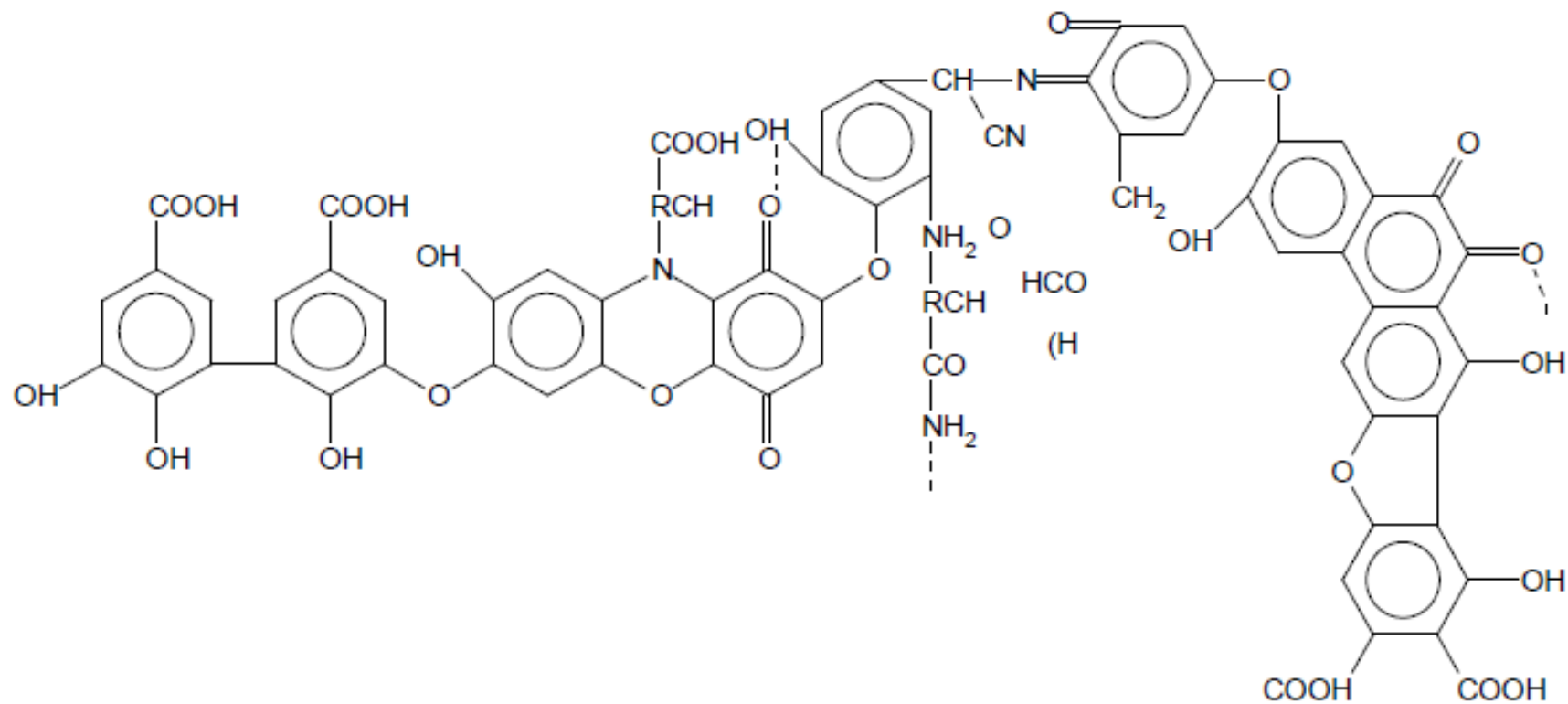
5. Модель Раковского



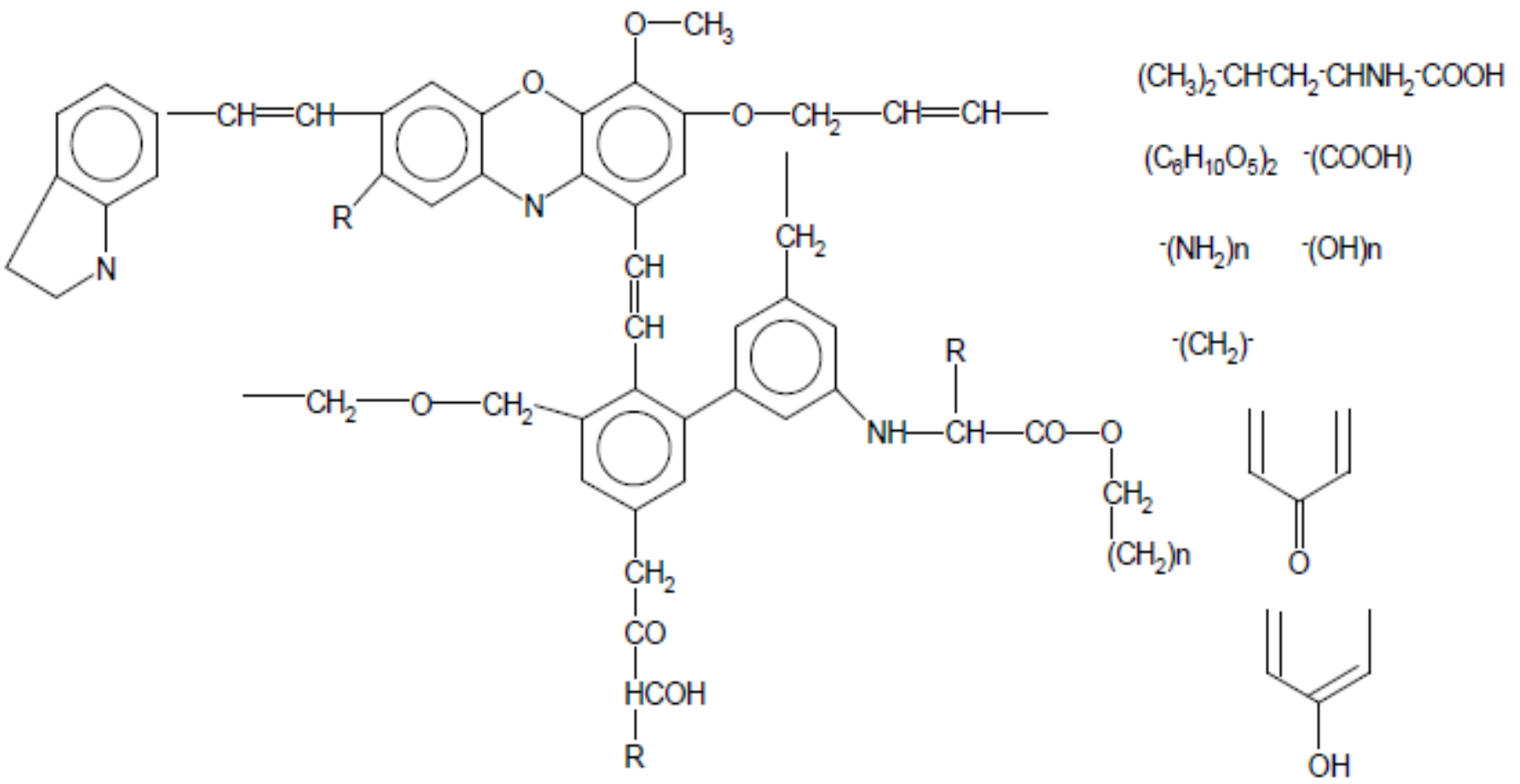
6. Моделі фульвокислот Кодами і Шнитцера



Модель Стивенсона (12)



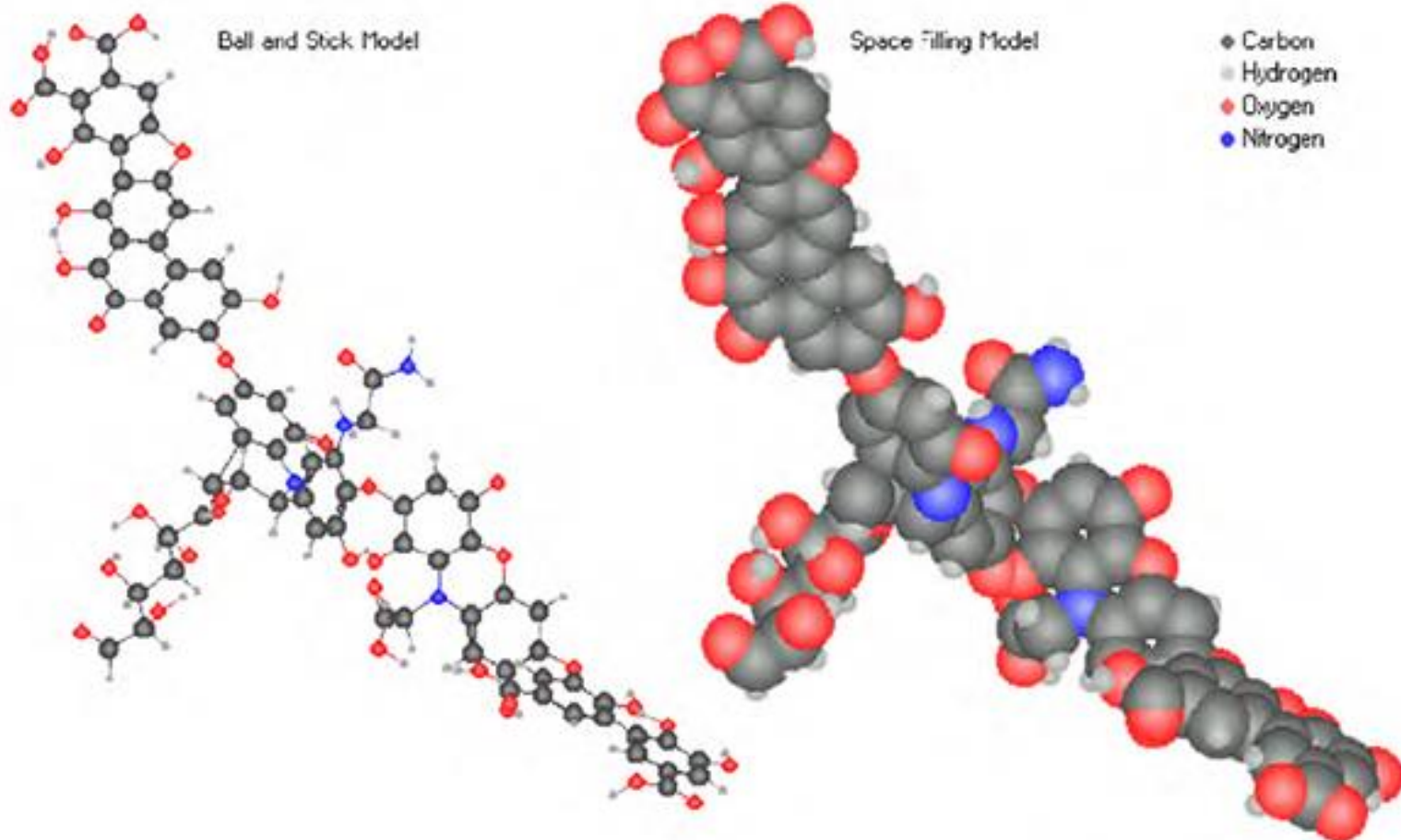
Модель Д.С.Орлова структурної комірки гумінової кислоти чорнозему



“ядро”

“периферія”

Humic Acid Fragment



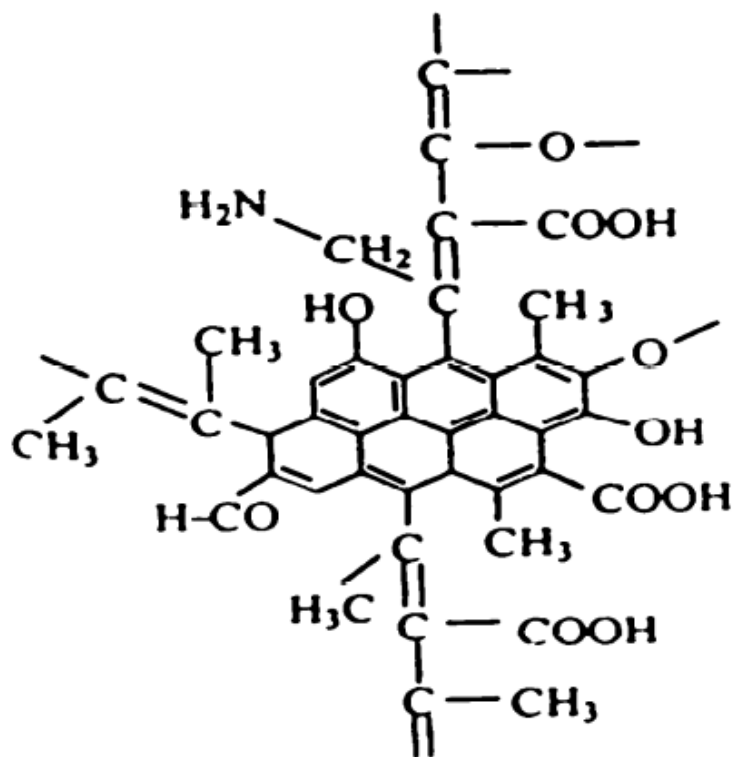
www.humintech.com/agriculture/information/what-are-humic-acids

Структурна група	Тип взаємодії
COOH	іонний обмін
CAr – OH	комплексоутворення
>C=O	окислення-відновлення
C_6H_6	донорно-акцепторне
– CH _n	гідрофобні взаємодії

У всіх гумінових речовин єдиний принцип будови: каркас - ароматичний вуглецевий скелет, заміщений функціональними групами і периферична частина, збагачена полісахаридними і поліпептидними фрагментами.

Заступники: карбоксильні, гідроксильні, метоксильні і алкільні групи.

Фульвокислоти (ФК) - сполуки типу оксикарбонових кислот з меншим відносним вмістом карбону, азоту та більш вираженими кислотними властивостями.



В структурі ФК бокові ланцюги переважають над ядром, вміст карбоксильних та фенол-гідроксильних груп більш, ніж у гумінових кислот.

Структурна формула фульвокислот

Зміст фульвокислот в поверхневих водах: від 1 до 100 мг / л (в залежності від кліматичних умов) і перевищує вміст гумінових кислот в 10 і більше разів.

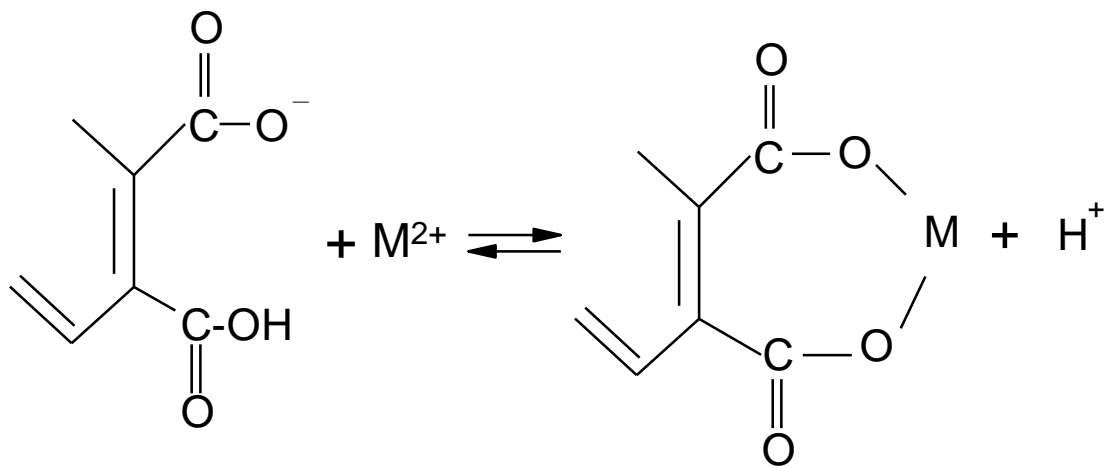
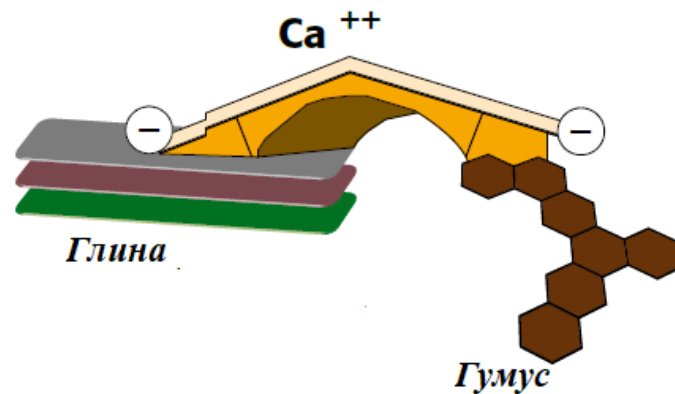
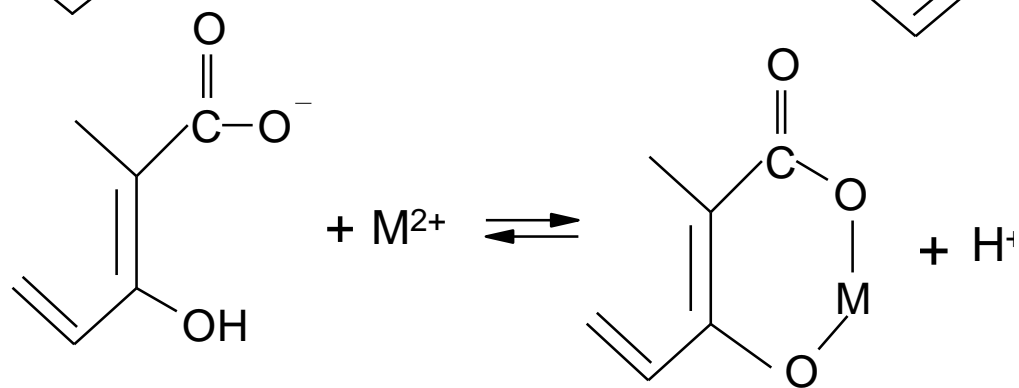
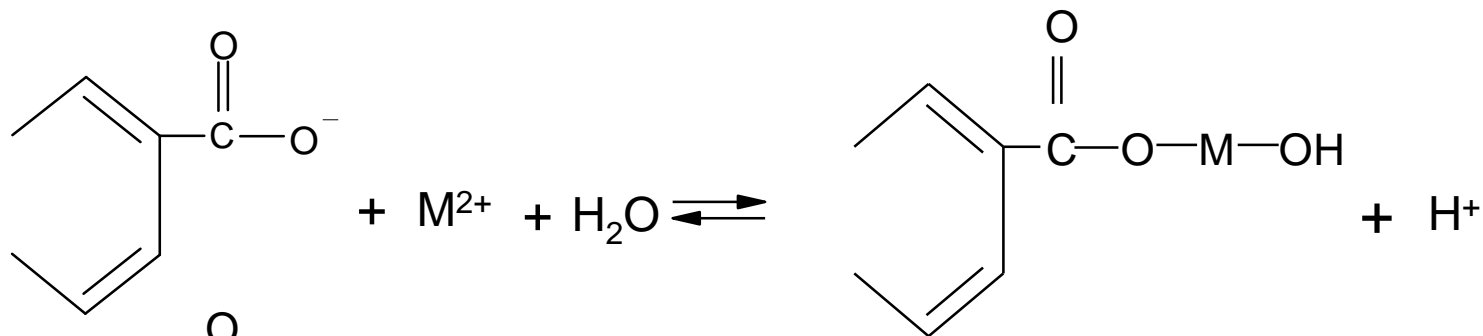
ФК здатні впливати на мінерали, утворювати стійкі комплексні сполуки з катіонами.

Геохімічна роль фульвокислот: утворення комплексних сполук з іонами металів та підвищення їх міграційної здатності в об'єктах навколишнього середовища.



Схематичне зображення глинисто-гумусового комплексу (міцели), на поверхні якого є негативні заряди, що притягають іони водню і мінеральні іони.

Реакції взаємодії гумінових і фульвокислот з металами



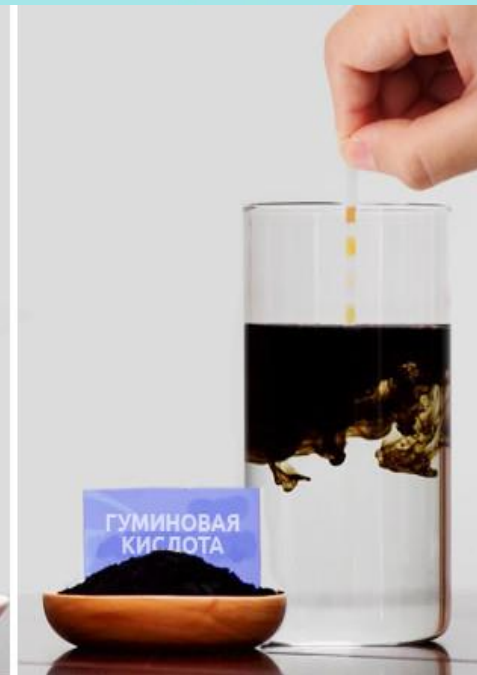
В природних умовах фульвокислоти зберігають комплексоутворюючі властивості до 250–280 °С та вище.

Умовні константи стійкості фульватних комплексів металів $Me:ФК = 1:1$

<u>Катион</u>	<u>pH</u>	<u>lg β_{11}</u>
Ca(II)	0 – 14	3.64
Sr(II)	5.0	3.57
Ce(III)	5.0	4.78
Y(III)	5.0	4.91
U(VI)	5.0	4.30
Fe(II)	5.0	4.67
Fe(III)	5.0	7.15
Hg(II)	4.2	5.90
Hg(II)	5.2	8.01
Hg(II)	6.4	11.23
Cu(II)	8.0	6.49

Фульвокислоти

Гумінові кислоти



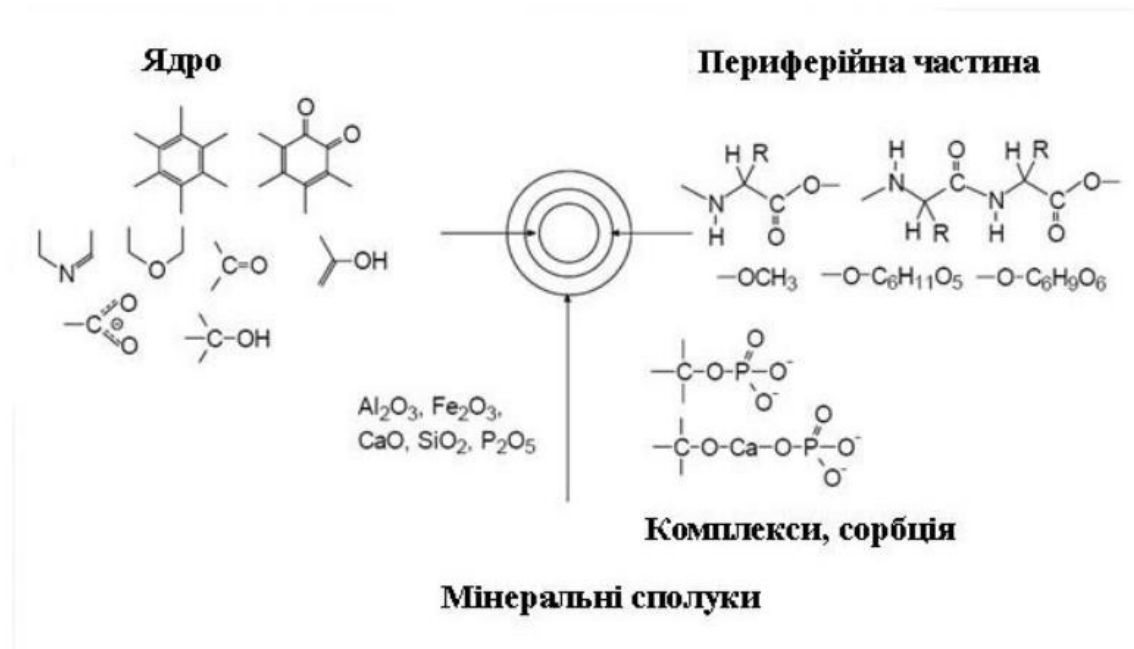
Гумінові кислоти (ГК) - темнозabarвлена фракція органічних речовин

з вмістом по С від 48 до 64%; Н від 3.4 до 5.6%; N від 2.7 до 5.3%.

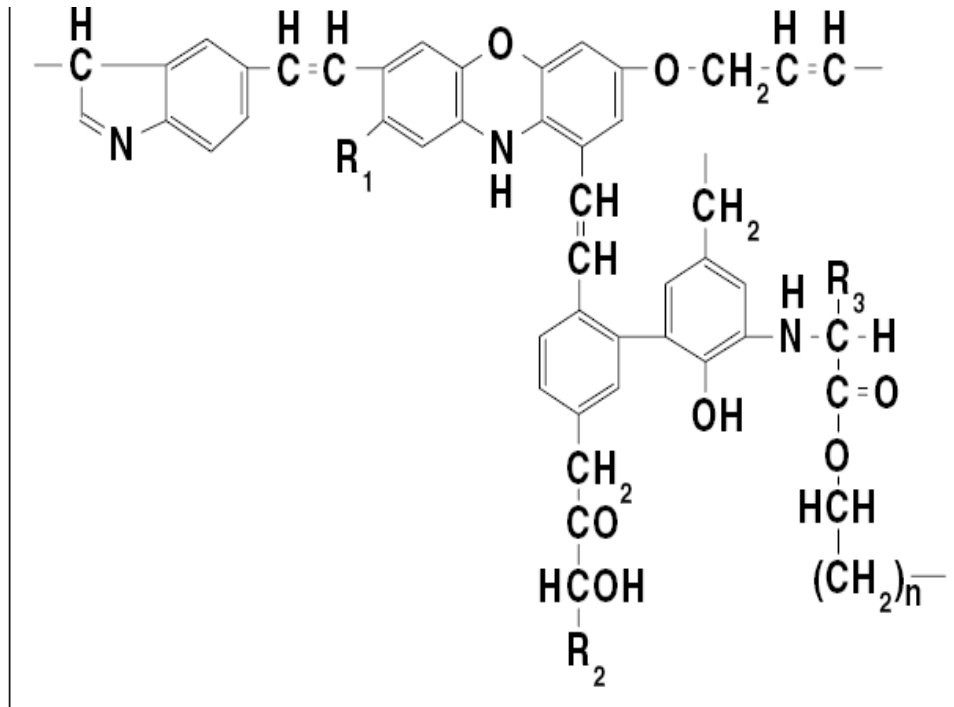
ГК менш розчинні речовини в порівнянні з фульвокислотами.

Випадають в осад при дії мінеральних кислот при рН 1-2.

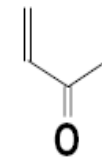
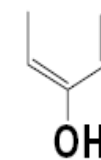
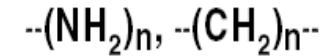
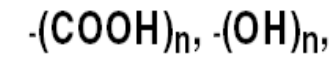
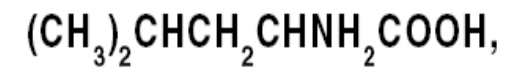
Вміст гумінових кислот в поверхневих водах складає десятки та сотні мкг/л, досягає декількох мг у літрі природних вод лісних та болотистих місцевостей.



Негідролізована частина



Гідролізована частина



Будова структурної комірки гумінової кислоти ґрунту (Орлов Д.С.)

Основна структурна одиниця молекули ГК – сконденсована центральна частина (ядро), що складається з ароматичних та гетероциклічних структур, бічні ланцюги - вуглеводневі і амінокислотні, периферичні функціональні групи - карбоксильні, карбонільні, метоксильні, фенолгідроксильні.

Геохімічна роль гумінових кислот: утворення міцних комплексів з іонами металів, органічними екотоксикантами у воді, ґрунтах, донних карбонвмісних відкладеннях, що перешкоджає надходженню токсичних речовин в рослини.

Міграційна здатність елементів в конкретних умовах залежить від складу гумусових кислот ґрунтів і вод та визначається конкуренцією процесів комплексоутворення іонів металів з фульво- і гуміновими кислотами.



Галузі застосування гумусових кислот



✓ Природні детоксиканти (здатні зв'язувати в міцні комплекси іони металів і органічні екотоксиканти в воді та ґрунті); рекультивація забруднених ґрунтів та вод. Основа для розчинів, призначених для промивання водоносних горизонтів, забруднених органічними ароматичними речовинами.

- ✓ Сировина при виробництві акумуляторів, різних фільтрів, барвників, бурових розчинів.
- ✓ Стимулятори росту або мікродобрива.
- ✓ Препарати (пасти, розчини) з високою фізіологічною активністю.
- ✓ Фармакологія, медицина.