

# ЛИГНИНОВЫЕ ФЕНОЛЫ КАК КОМПОНЕНТ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЧВАХ

*Ковалев И.В.,<sup>1,2</sup> Ковалева Н.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*Институт экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова*

*В работе дана количественная характеристика лигнинных фенолов, полисахаридов и биофильных элементов в гранулометрических фракциях почв. Установлена корреляция между величинами максимальной степени окисленности и степени трансформации боковых цепочек биополимера по отношению к исходной растительной ткани (%) и величиной удельной поверхности ( $m^2/g$ ). Показано возможное влияние минералогического состава почв на величину удельной поверхности и на возможную адсорбцию лигнинных фенолов.*

## ВВЕДЕНИЕ

Согласно представлениям Докучаева В.В. [6] и других исследователей почва является органо-минеральной системой. Однако, обычно употребляемый термин «органоминеральные взаимодействия» не отражает истинной природы взаимодействия, страдает некоторой неопределенностью [7]. Поэтому механизм образования органо-минерального коллоидного комплекса почв в литературе освещается по-разному [20, 1, 30, 29]. Д.С. Орлов [16, 17] считает, что многообразие органо-минеральных соединений в почвах обусловлено, прежде всего, тем, что в органической части почвы сосредоточен большой набор функциональных групп. Гумусовые вещества содержат около 15 различных видов функциональных групп, среди них карбоксильные группы, фенольные группы и аминокетильные группы, а также функциональные группы лигнина, которые были рассмотрены нами ранее [8, 9, 10]. В структурных единицах лигнина содержатся различные полярные группы и, в том числе, способные к ионизации кислые фенольные гидроксилы и, в небольшом числе, карбоксильные группы. Вследствие чего лигнин является полярным полимером, проявляющим свойства полиэлектролита, что сближает его с гуминовыми веществами (ГВ), которые относят к полиэлектролитам [13, 16], что и обуславливает, во многом, характер их взаимодействия с минеральными поверхностями [5]. Адсорбция лигнинных фенолов на поверхности минералов способствует высокой удельной поверхности минеральной фазы и ее положительный заряд. Большинство глинистых минералов имеют отрицательный заряд кристаллической решетки, который нейтрализуется положительно заряженными частицами – катионами [4, 18]. Guggenberger G., Kaiser K., [24], Kleber M. et al. [27] показывают, что при адсорбции органических молекул на минералах сначала происходит их связывание непосредственно с минеральной поверхностью за счет электростатических сил или лигандного обмена. В дальнейшем органическое вещество сорбируется уже не на минерале, а на первом слое молекул за счет гидрофобных взаимодействий или образования мостиковых связей (через ион металла) [24]. Связывая гумусовые вещества и, соответственно, продукты окисления лигнина, глинистые минералы защищают их от дальнейшей микробиологической деструкции в зависимости от вида минералов, а также от сорбированности лигнинных фенолов, гумусовых веществ на поверхности минералов или в их межслоевых промежутках, что было показано ранее [17, 28, 31]. При этом продукты окисления лигнина в процессе взаимодействия с тонкодисперсными фракциями почв играют ключевую роль в стабилизации биополимера в почвах. Однако сведений о распределении лигнинных фенолов и их

роли в органоминеральных взаимодействиях, включая исследования по почвам североамериканских прерий [21], крайне мало.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования послужили светло-серые лесные почвы Московского ополья разной степени заболоченности, приуроченные к мощной толще (до 10 м) покровных лессовидных суглинков в Ступинском районе Московской области. Почвы сформированы на близких или тождественных по гранулометрическому составу породах – крупнопылевато-иловатых легких суглинках. Подробное описание объекта исследований представлено ранее [12].

Поскольку результаты, получаемые общепринятыми методами выделения лигнина (класон-лигнин, «остаточный лигнин»), слишком грубы даже для растительных материалов и чрезвычайно завышены для образцов подстилки и почвы, мы пользовались методикой И. Хеджеса и И. Ертеля [26] в приведенной ниже модификации В. Амелунга [21]. Определение лигнина в почвах включало щелочное окисление образца оксидом меди при 170<sup>0</sup> под давлением в азотной среде; осаждение гуминовых кислот; концентрацию фенольных продуктов под давлением на компактных одноразовых колонках С<sub>18</sub>. Колонки, после того как через них пропустили образец, высушивались, а лигнин растворялся в этилацетате. Процедура эвапорирования этилацетата на ротаторном эвапораторе позволила выделить собственно препараты лигнина. Составляющие лигнин фенолы разделялись на газо-жидкостном хроматографе после предварительной дериватизации и превращения их в триметилсилиловые эфиры. На газовом хроматографе с масс-спектрометром Hewlett-Packard Palo Alto CA USA они разделялись на пламенно-ионизационном детекторе, оборудованном капиллярной колонкой. Щелочное окисление исследуемых образцов оксидом меди дало 11 фенолов, которые сгруппированы по их химической природе в 4 структурных семейства: ванилиновые (V), сиригилловые или сиреневые (S), п-кумаровые (C) и феруловые фенолы (F). Сумма продуктов окисления (VSC) отражает общее содержание лигнина в образце. Апробированная методика мягкого щелочного окисления органического вещества оксидом меди в азотной среде с последующим использованием хроматографии тонкого слоя является наиболее перспективной для анализа содержания и состава лигнина в объектах наземных экосистем: не только в тканях растений, но и в дневных и погребенных почвах, включая минеральные малогумусные горизонты, в конкреционных новообразованиях, агрегатах, гранулометрических фракциях почв, препаратах гуминовых кислот [9-13].

Определение углерода, азота, серы выполнено на элементном CNS-анализаторе (VARIO EL, Elementar GmbH, Hanau).

По изотерме десорбции паров воды была рассчитана общая удельная поверхность почвы по БЭТ (Бранауер, Эмметт, Теллер), в области относительных давлений  $P/P_0$  0,05-0,35; внешняя удельная поверхность (по Фаррэру) – в области относительных давлений  $P/P_0$  0,55-0,98. Разность между величиной монослоя, покрывающего полную поверхность, и величиной монослоя, покрывающего только внешнюю поверхность, позволяет определить монослой, расположенный на внутренней поверхности [3].

Для установления минералогического состава светло-серых почв проведено их исследование с использованием рентгеновского дифрактометра D5000 фирмы "SIEMENS" при следующих условиях: - рентгеновская трубка с медным анодом, напряжение на трубке 40 kV, сила тока 50 mA, область сканирования 0-65 (по 2 $\Theta$ )

град., шаг 0.02 град., время съемки в каждой точке 5 сек. Диагностика фаз проведена при помощи базы данных JCPDS.

Лигнин в гранулометрических фракциях изучен на основе фракционирования мелкозема почв по размеру частиц. Воздушно-сухие пробы мелкозема просеивались через сито 2 мм и разделялись по фракциям. Мелкозем (30 г) диспергируется ультразвуком с энергией  $60 \text{ J mL}^{-1}$  (прибор: Branson, Model 450 W) в суспензии (почва к воде = 1:5), а фракцию 250-2000 мкм получали благодаря мокрому просеиванию. Далее следует полная диспергация фракции <250 мкм при  $440 \text{ J mL}^{-1}$  в суспензии почва к воде (1:10). Фракцию ила (<2 мкм) получили с помощью центрифугирования, в то время как фракция пыли (2-20 мкм) отделяется от «мелкого песка» (20-250 мкм) мокрым просеиванием через сито 20 мкм. «Мелкий песок» (I) 20-50 мкм и мелкий песок (II) 50-250 мкм разделяются сухим просеиванием.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чаще всего в изучении почвенного органического вещества гранулометрических фракций используют эквивалентный диаметр 50 мкм как границу раздела между пылью и песком, например, Cambardella C.A. und Elliot E.T., 1993 [22].

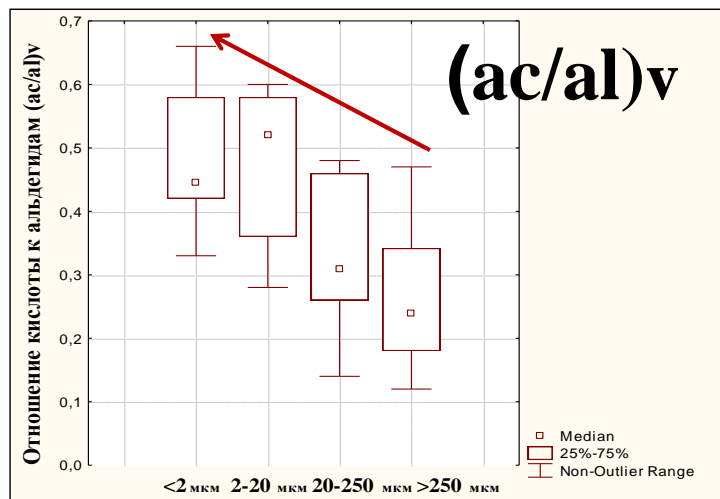
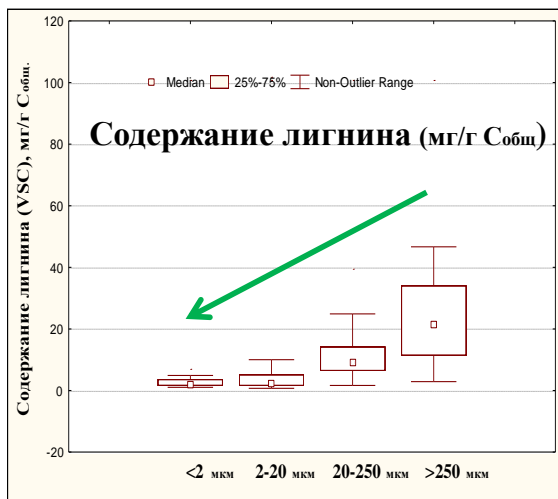
**Табл. 1.** Характеристика средних параметров лигниновых фенолов во фракциях 20-50 мкм и 50-250 мкм светло-серых глееватых почв (Коломенское ополье)

Фракции	VSC, мг/г $C_{орг.}$	(ac/al) <sub>v</sub>	(ac/al) <sub>s</sub>	S/V
20-50 мкм	40,9	0,22	0,41	1,12
50-250 мкм	52,7	0,22	0,38	1,01
Разница	не значима $p < 0,05$	не значима $p < 0,05$	не значима $p < 0,001$	не значима $p < 0,05$

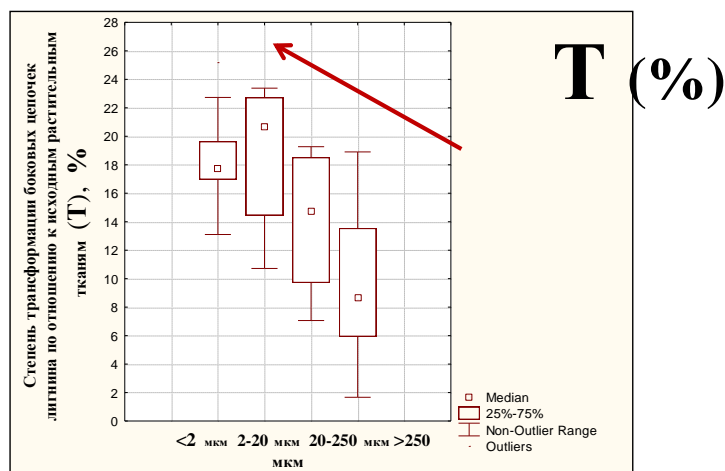
где, VSC – суммарное количество продуктов окисления лигнина,  
 (ac/al)<sub>v</sub> – отношение количества фенольных кислот к альдегидам в ванилиновых единицах;  
 (ac/al)<sub>s</sub> – отношение количества фенольных кислот к альдегидам в сирингиловых единицах; S/V – сирингиловые фенолы / ванилиновые фенолы

Нами было выполнено определение лигниновых фенолов в выбранных фракциях 20-50 мкм и 50-250 мкм. Получили похожие величины для содержания лигнина (VSC), так и для характеристических отношений (ac/al)<sub>v</sub>, (ac/al)<sub>s</sub> и отношения S/V (табл. 1). По-видимому, для оценки содержания продуктов окисления лигнина в гранулометрических фракциях, граница в 50 мкм принципиального значения не имеет. На основании результатов анализа содержания лигниновых фенолов в гранулометрических фракциях почв установлено (рис. 1), что с уменьшением размера фракции количество лигнина в них значительно снижается – в 10 раз по сравнению с крупными фракциями. Большая часть продуктов окисления лигниновых фенолов (до 50 %) ассоциируется во фракции крупного песка.

Однако именно к наиболее мелким илистым и пылеватым фракциям приурочены величины максимальной степени окисленности (ac/al)<sub>v</sub> и степени трансформации боковых цепочек биополимера (T, %), а также и низкие величины S/V-отношения, которые обусловлены как селективной потерей сирингильных ароматических структур, так и деметилированием метоксильных групп.



в гранулометрических фракциях:  
 ила (<2 мкм),  
 пыли (2-20 мкм),  
 мелкого песка (20-250 мкм),  
 крупного песка (>250 мкм)



**Рис. 1.** Квантильное распределение лигнина (продуктов окисления лигнина (VSC), мг/г Сорг.), степени окисленности (ac/al)v, степени трансформации лигнина по отношению к исходной растительной ткани (T, %) в гранулометрических фракциях почв (данные по 3 разрезам, 14 горизонтам)

Таким образом, в мелких фракциях наблюдается максимальная в исследованном ряду фракционирования по гранулометрическому составу деструкция лигниновых фенолов. Хайдер К. [25] показывает, что молекулы биополимера инкрустируются глинистыми минералами и становятся недоступными для микроорганизмов. Вероятно, этим и обусловлена высокая корреляция содержания лигнина (VSC) с величиной удельной поверхности почв. На активную сорбцию гумусовых веществ глинистыми минералами, особенно минералами монтмориллонитовой группы и мусковитом, на основании серии лабораторных экспериментов, указывал еще Д.В. Хан [20]. Также В. Цех с соавт. [32] отмечают смектиты как наиболее эффективные протекторы органического вещества.

Коэффициент корреляции ( $R = 0,95$ ) между величинами максимальной степени окисленности и степени трансформации боковых цепочек биополимера по отношению к исходной растительной ткани (%) и величиной удельной поверхности ( $m^2/g$ ) в пахотных горизонтах светло-серых почв Коломенского ополья составил в глубокооуглеенной почве (на микроповышении) –  $r = 0,97$ , и в глееватой (на микропонижении) –  $r = 0,89$ . Удельная поверхность является интегральным показателем минералогического, гранулометрического состава, содержания гумуса, состава и структуры почвенно-поглощающего комплекса (ППК). В светло-серых

**Табл. 2.** Удельная поверхность (St, полная по БЭТ; Se, внешняя по Фарреру; Si, внутренняя по разности), м<sup>2</sup>/г светло-серых почв Коломенского ополья, n = 3

Горизонт, глубина, см	St, (полная по БЭТ) м <sup>2</sup> /г	Se, (внешняя) м <sup>2</sup> /г	Si, (внутренняя) м <sup>2</sup> /г	Лигнин (VSC), мг/г Сорг.	Ванилиновые кислоты / ванилин	Содержание ила (<0,001 мм), %
Светло-серая глубокооглеенная почва («автоморфная») на микроповышении						
Ap, 10-15	77,7	52,7	25,0	10,99	0,23	14,9
EB1, 30-35	108,5	60,4	48,1	10,04	0,19	22,0
B1, 60-65	122,9	92,3	30,6			31,5
B3 g'', 110-115	92,3	64,6	27,7			19,7
Светло-серая глееватая почва в микропонижении						
Apfs,g', 10-15	91,8	60,5	31,3	11,97	0,14	21,9
EBfs,g', 30-35	104,8	67,3	37,6	8,91	0,38	28,3
B2g'', 60-65	119,3	78,1	41,2			30,6
B3g'', 110-115	96,1	62,6	33,5			19,1

оглеенных почвах Коломенского ополья величина удельной поверхности (УП) дифференцирована по генетическим горизонтам (табл. 2). Данные по величинам удельной поверхности обнаружили: почвам с повышенным увлажнением свойственны более высокие значения удельной поверхности, что особенно выражено в гумусовых горизонтах. Увеличение удельной поверхности при оглеении связано с большей дисперсностью материала и с удалением при оглеении несиликатного железа [11]. Это приводит к дезагрегации элементарных почвенных частиц и, соответственно, – к возрастанию удельной поверхности. Вместе с тем, проведенный статистический анализ не показал каких-либо значимых корреляций между величинами удельной поверхности и содержанием различных форм железа. Необходимо также отметить преобладание величин внешней поверхности над внутренней (табл. 2) во всех исследованных почвах. При этом наибольшее преобладание наблюдается в глубокооглеенной почве по сравнению с глееватой. Так, на глубине 10-15 см глубокооглеенной оно составляет 62,5 %, на глубине 29-32 см – 78,7 %, на глубине 58-63 см – 72,0 % и, соответственно, для глееватой почвы 50,8; 56,3; 47,0 %.

Высокие величины удельной поверхности могут быть обусловлены и наличием смешанослойных минералов в исследованных почвах (табл. 3). Проведенный анализ выявил, что основу первичных минералов составляют кварц, минералы группы полевых шпатов (ортоклаз, микроклин, альбит), кальцит и доломит. Слоистые силикаты представлены иллитом (политип 2M1), каолинитом (низкотемпературный политип 1Тк, за исключением верхнего горизонта глееватой почвы, где встречается политип 1Md), а также вермикулитом (политип 2M) и иллит-монтмориллонитом. Интенсивность дифракционных максимумов, характерных для иллита, в почвообразующей породе значительно выше по сравнению с гумусо-аккумулятивными горизонтами. Во всех образцах встречаются примеси клинохлора (политип 2M1b) и коникита. Присутствие последнего может объясняться применением удобрений. В фазовом составе по данным рентгеновской дифрактометрии (табл. 3) тонкодисперсной фракции с усилением степени гидроморфизма наблюдается относительное накопление иллит-монтмориллонита и вермикулита.

**Табл. 3.** Минералогический (фазовый) состав внутривредной массы (ВМ) светло-серых оглеенных почв Коломенского ополья

Глубокооглеенная, Ар (0-10 см)	Глееватая, Ар (0-10 см)	Глееватая, осушенная пластмассовым дренажом, Ар (0-10 см)	Глееватая недреннированная, ВС (110-120 см)
редкие конкреции в четко выраженном А2	большое количество ортштейнов в горизонте А и Е	исчезли ржаво-охристые пятна в горизонте А и Е	мраморовидная окраска
кварц	кварц	кварц	кварц
ортоклаз	ортоклаз	ортоклаз	ортоклаз
микроклин	микроклин		микроклин
альбит	альбит	альбит	альбит
доломит	доломит		доломит
кальцит	кальцит	кальцит	кальцит
иллит2М1	иллит2М1	иллит2М1	иллит2М1++
каолинит1Т	каолинит1Md	каолинит1Т	каолинит1Т
вермикулит2М	вермикулит2М	вермикулит2М	
коникит	коникит		коникит
клинохлор 2МШб	клинохлор 2МШб	клинохлор 2МШб	клинохлор 2МШб
иллит-монтмориллонит	иллит-монтмориллонит	иллит-монтмориллонит?	монтмориллонит

В почвообразующей породе по сравнению с верхними горизонтами намного больше иллита и отсутствуют вермикулит и смешанослойные минералы (иллит-монтмориллонит).

Можно предполагать, что окисленные мономеры (и, возможно, олигомеры) лигнина фиксируются глинистыми минералами. Например, благодаря низкой величине заряда и слабому электростатическому взаимодействию между трехслойными пакетами и межпакетными катионами минералы монтмориллонитовой группы способны к межпакетной сорбции различных веществ – катионов, молекул воды, многих органических соединений [19]. Хотя, надо иметь в виду, как показал обзор экспериментальных результатов по вопросу о вхождении гумусовых кислот в межплоскостные пространства глинистых минералов, взгляды исследователей отличаются крайней противоречивостью. В одних работах приводятся данные об увеличении межплоскостного расстояния монтмориллонита после адсорбции ГК и ФК от 10 до 30 Å и даже более, а в других работах расширения решетки практически не обнаружено [16, 17]. Итак, гранулометрические фракции различаются по набору минеральных фаз и, следовательно, по формированию связей с органическим веществом.

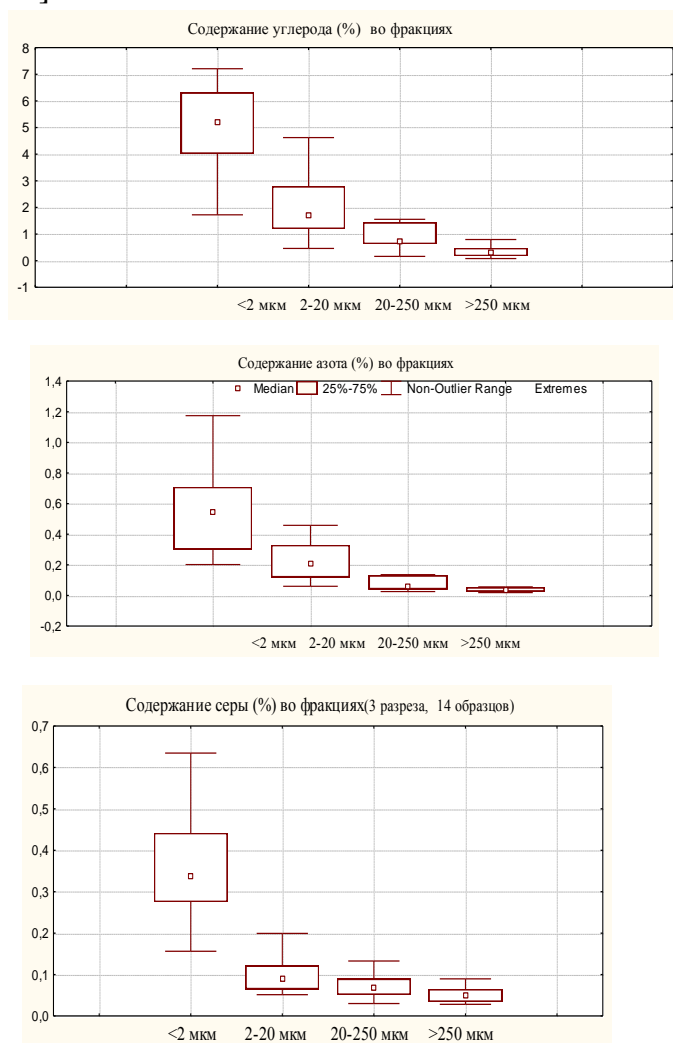
Фракционирование гранулометрического состава на ил (< 2 мкм), пыль (2-20 мкм), мелкий песок + NRПOM (20-250 мкм) и грубый песок + PROM (250-2000 мкм) дает 4 пула органического вещества, различающихся по степени трансформации. Уменьшение эквивалентного диаметра гранулометрических фракций сопровождается микробным изменением органического вещества почв, что наблюдается по низким отношениям C/N, более высокой степени окисления лигнина (табл. 4), и более высокой концентрацией аминсахаров и мурамина микробного происхождения.

**Табл. 4.** Лигниновые параметры гранулометрических фракций светло-серых глееватых почв (Коломенское ополье)

Мелкозем, фракции, (мкм)	Сумма продуктов окисления лигнина (VSC), мг/г Сорг.	S/V	(ac/al) <sub>v</sub> *	(ac/al) <sub>s</sub> *	Аминосакхара**, мг/г Нобщ.
мелкозем, <2 мм	11,6	0,80	0,27	0,40	70,9
ил, 0-2 мкм	6,7	1,09	0,33	0,45	48,3
пыль, 2-20 мкм	18,9	0,75	0,29	0,41	38,9

\*----- (ac/al)<sub>v</sub> - отношение ванилиновых кислот к ванилину;  
 (ac/al)<sub>s</sub> - отношение сиригидовых кислот к сиригидовым альдегидам  
 \*\* ----- сумма аминсахаров (глюкозамин, галактозамин, маннозамин) и мурамина

Концентрация полисахаридов (аминосакхаров: глюкозамин, галактозамин, маннозамин) и мурамина в илистой фракции повышается по сравнению с фракциями пыли и мелкого песка, хотя полисахариды химически менее стабильны, чем лигнин. Содержание (продуктов окисления лигнина) в ряду от песка к илу – уменьшается. Результаты согласуются и с данными других авторов о том, что микробные продукты обмена химически стабилизируются на минеральных составных частях илистой фракции [28, 23, 21].



**Рис. 2.** Квантильное распределение общего углерода, азота, серы в гранулометрических фракциях почв

Необходимо подчеркнуть, что в исследуемых образцах, именно в мелких фракциях, наблюдается и наибольшее содержание биофильных элементов: углерода, азота, серы (рис. 2), что обусловлено микробным ресинтезом [19, 23, 14, 2].

В крупных фракциях накапливаются слаборазложившиеся остатки, обогащенные лигнином, тогда как в тонких фракциях почв преобладают продукты микробной жизнедеятельности. Максимальное содержание серы в мелких фракциях тому подтверждение. Природа и роль серы в органическом веществе несколько иная, нежели у углерода и азота, так как сера не встраивается в ароматические структуры гуминовых кислот, а ассоциирована с алифатическими краевыми компонентами этих фракций.

Таким образом, распределение лигниновых фенолов в гранулометрических фракциях позволяет исследовать динамику и стабилизацию составных частей органического вещества почв. Органическое вещество почв сильнее всего изменяется микроорганизмами. Это, прежде всего, вторично использованные и повторно синтезированные углеводы, и, в меньшей степени, лигнин. Следовательно, органическое вещество илистой фракции богато микробными сахарами и обеднено лигнином. Однако лигнин физически стабилизируется в агрегатах, но может быть связан и минеральной матрицей, если более сильно изменен микробами и отделен от растительных клеток. В отличие от стабилизации полисахаридов, химическая стабилизация лигниновых фенолов на минеральной матрице количественно не имеет большого значения, так как неподверженный воздействию микроорганизмами нативный лигнин только в незначительных концентрациях обогащается глинистой (илистой) фракцией, а, в основном, фракцией мелкого и крупного песка. Микробные полисахариды эффективно связаны и стабилизированы на окисленной верхней поверхности илистой фракции и доступны биоте как дополнительный источник углерода, который необходим для метаболической деструкции лигнина.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке DAAD в Байройтском университете ФРГ, грантов РФФИ №№ 08-04-00809-а, 09-04-00747-а, 11-04-00453-а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
2. Артемьева З.С. Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. – М.: ГЕОС, 2010. – 240 с.
3. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почвы. М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.
4. Воронин А.Д. Основы физики почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – С. 244.
5. Горбунов Н.Н. Минералогия и физическая химия почв. М.: Наука, 1978. – 293 с.
6. Докучаев В.В. Избранные сочинения. Т. 3 (стр. 336) Госиздат с/х литературы. Москва, 1949. – 446 с.
7. Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О. Матричная организация почв. М.: РУСАКИ. 2001. – 296 с.
8. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Биохимия лигнина в почвах периодического переувлажнения (на примере агросерых почв ополей Русской равнины). // Почвоведение, 2008, № 10, С. 1205-1216.
9. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Лигнин в почвах как молекулярный индикатор палеорастительности // Роль почв в биосфере. Тр. Ин-та экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова. – Вып. 13. – М.: МАКС Пресс, 2013. С. 29–50.



10. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Новое в исследовании лигнина (по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии в ГК почв разных природных зон) // Роль почв в биосфере. Тр. Ин-та экологического почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова. – Вып. 13. – М.: МАКС Пресс, 2013. С. 67–91.
11. Ковалев И.В., Сарычева И.В. Соединения железа в серых лесных гидроморфных почвах // Вестн. Моск. ун-та. Сер.17, почвоведение. 2007. № 2. С. 30–36.
12. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение, 2009. № 11. С. 84-96.
13. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 263 с.
14. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. – 186 с.
15. Орлов Д.С. Химия почв.: Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
16. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
17. Орлов Д.С., Пивоварова И.А., Горбунов Н.И. Взаимодействие гумусовых веществ с минералами и природа их связи // Агрехимия. 1973. № 9. С. 140.
18. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие. – Тула: Гриф и К, 2005. –336 с.
19. Титова Н.И. и Когут Б.М. Трансформация органического вещества при сельскохозяйственном использовании почв. // Итоги науки и техники. Сер. Почвоведение и агрохимия. Т.8. – М., 1991. – 152 с.
20. Хан Д.В. Органоминеральные соединения и структура почвы. – М.: Наука, 1969. – 141 с.
21. Amelung W. Zum Klimaeinfl u auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. Bayreuth, 1997. 131 s.
22. Cambardella C.A. und Elliot E.T. Methods for physical fractionation and characterization of soil organic matter fractions. // Geoderma. 1993 V. 56. P. 449–457.
23. Christensen B.T. Carbon in primary and secondary organomineral complexes. Adv. Soil Sci. 1996. V. 26. P. 97–165.
24. Guggenberger G., Kaiser K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation // Geoderma. 2003. V. 113. P. 293–310.
25. Haider K. Von der toten organischen Substanz zum Humus // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1999. 162. S. 363–371.
26. Ertel J.R., Hedges J.I. The lignin component of humic substances: Distributuion among the soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48.
27. Kleber M., Sollins S., Sutton R.A. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into multilayered structures on mineral surfaces // Biogeochemistry. 2007. V. 85. P. 9–24.
28. Martin J.P., Haider K. Influence of mineral colloids on the turnover rates of soil organic carbon // Huang P.M., Schnitzer M. (eds) Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ.1986. V. 17. P. 283 – 304.
29. Sawney B.L. Vapor-phase sorption and polymerization of phenols by smectite in air and nitrogen. Clays and Clay Minerals. 1985. V. 33, n. 2. P. 123–127.
30. Scharpenseel H. Studies of formation of complexes of clay and humic acids using radiometric precipitation and hydrothermal synthesis. Isotopes and Radiat. Soil Organic Matter Studies. Vienna, 1968.
31. Schnitzer M. Soil organic matter – the next 75 years // Soil Sci. 1991. V. 151. № 1. P. 41–58.
32. Zech W., Guggenberger G., Zalba P. and Peinemann N. Soil organic matter transformation in Argentinian Hapludolls // Z. Pflanzenernä hr. Bodenk., 1997, 160, P. 563–571.