

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПІДХІД ДО ОЦІНКИ ЗНАЧНОСТІ ОКРЕМИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ ФУНКЦІОНУВАННЯ БУФЕРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ҐРУНТІВ

Н.Ф. Чешко, Ю.Л. Цапко

Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н.Соколовського», *TsapkoUL@i.ua*

У роботі наведено результати дослідження фізико-хімічних механізмів прояву буферності ґрунту до вмісту основних елементів живлення, кислотності та окисно-відновного потенціалу. На основі термодинамічного підходу показана рівномірність розподілу стійкості ґрунтових характеристик щодо основних елементів живлення і кислотності за чотирма фазами ґрунту. Виділено характеристичні щодо ґрунтової буферності термодинамічні потенціали.

Ключові слова: ґрунт, буферність, хімічна термодинаміка, рН, азот, калій, фосфор, окисно-відновний потенціал, вапняний потенціал.

Вступ. Сучасна нестабільність клімату разом з високою інтенсивністю антропогенної дії на елементи ландшафту робить першочергово актуальним збереження і підтримання стабільності екосистеми та її окремих складових. Стійкість ґрунту як складової частини екосистеми та як засобу сільськогосподарського виробництва до природних і антропогенних навантажень великою мірою характеризується буферною здатністю, яка трактується як здатність ґрунту зберігати свій склад під дією зовнішніх чинників [6]. Отже, регулювання буферності сприятиме підтриманню ґрунтової стабільності [8]. У свою чергу, регулювання буферності вимагає розуміння її механізмів. В той же час з-поміж усіх відомих зараз видів буферної здатності ґрунту фізико-хімічні механізми вивчені певною мірою лише для рН-буферності, але не для буферності щодо інших елементів, зокрема елементів живлення рослин.

Функції ґрунту у довкіллі – акумулювативні, бар'єрні та переносу речовини – здійснюються через зміни рухомості окремих елементів. Функції підтримання життєдіяльності організмів, зокрема рослин, також визначені рухомими, тобто доступними для споживання, формами елементів живлення або токсичних речовин. Таким чином, з-поміж аспектів буферності ґрунту доцільно обрати для розгляду його здатність протидіяти під навантаженням зміні вмісту рухомих форм елементів, тобто переходу елементів у рухому форму.

В умовах фізично трифазної системи ґрунту такий перехід за необхідністю є міжфазним переходом. Ґрунтові складники отримують рухомість, коли потрапляють з твердої фази у рідку (внаслідок іонного обміну або того чи іншого виду розчинення) та газоподібну (внаслідок хімічних пе-

ретворень або мікробіологічних процесів). Звідси випливає, що механізми буферності є за необхідністю механізмами міжфазних переходів.

Умови міжфазних переходів у ґрунті визначені наступними чинниками: обсяг поверхні розділу фаз (характеризується гранулометричним складом, зокрема – вмістом фізичної глини, який визначає обсяг ГВК); фізико-хімічна специфіка поверхні розділу фаз (характеризується мінералогічним складом глинистої фракції та вмістом і хімічним складом гумусу); склад ґрунтового розчину та можливості (потенціали) переходу речовин у розчин із інших фаз (характеризується хіміко-термодинамічним станом ґрунтового розчину).

Перші два з названих чинників природно притаманні окремому ґрунту і їх важко модифікувати, тоді як третій є достатньо динамічним і чутливим до меліоративних заходів, а тому і перспективним для регулювання буферної здатності ґрунту. Сталість складу рідкої фази визначається термодинамічною (енергетичною) вигідністю процесів переходу окремих речовин з рідкої фази або у рідку фазу. Такий перехід, як будь-який інший фізико-хімічний процес, відбувається тим легше або тим інтенсивніше, чим менше потребує витрат внутрішньої енергії речовини. Енергетичну вигідність, тобто рушійну силу процесу характеризує його термодинамічний потенціал. Чисельні характеристики термодинамічних потенціалів ґрунтових фізико-хімічних процесів у вигляді відношень наявних у ґрунтовому розчині активностей продуктів до вихідних речовин для окремого процесу за формулою відповідної константи рівноваги досить широко застосовуються у ґрунтознавстві [4]. Для встановлення ролі окремих процесів у формуванні буферної здатності ґрунту було за-

стосовано наступний методичний підхід. На основі масиву отриманих значень термодинамічних потенціалів у ґрунті та вмісту рухомих форм елементів отримано лінійні регресійні залежності вмісту рухомих форм від окремих потенціалів. За коефіцієнтами кореляції цих залежностей оцінювали порівняльний внесок характеризованого потенціалом процесу (або групи процесів) у формування рухомості окремого елемента.

Об'єкти та методи. Дослідження проводили протягом п'яти років (2006 – 2010) на чорноземі опідзоленому та лугово-чорноземних ґрунтах Харківської області (досить широкого проміжку кислотності – активний рН в межах від 4 до 8). Вимірювання рН, окисно-відновного потенціалу (Еh) та активностей іонів амонію (NH_4^+), нітрату (NO_3^-), калію (K^+), кальцію (Ca^{2+}), проведені у непорушеному ґрунті (in situ) в умовах польових, дрібноділянкових та лабораторних дослідів методом прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів за атестованими методиками ННЦ ІГА (МВВ 31-497058-023-2005) та ДСТУ (ДСТУ 4725:2007 та ДСТУ ISO 11271:2004); значення Еh вимірювали за модифікованою методикою (Патент 50067 Україна, МПК G01N 33/24- № u 2009 11887). За результатами обчислені ґрунтові термодинамічні потенціали окремих процесів та груп процесів.

Результати досліджень. Зведені результати досліджень показано в таблиці 1. Наведено коефіцієнти кореляції (r) лінійної регресії для залежності виду:

$$y = ax, \quad (1)$$

де y – показник вмісту рухомої форми елемента;
 x – потенціал окремого процесу або групи процесів.

Як показник вмісту рухомої форми взято: для калію – логарифмічний показник активності катіону калію в ґрунтовому розчині, для мінерального азоту – суму активностей іонів нітрату і амонію, для фосфору – вміст рухомого фосфору за Чириковим (оскільки на теперішній час для фосфору не існує методу прямого потенціометричного вимірювання за відсутністю достатньо чутливої фосфат-селективної мембрани). Досліджено також вплив окремих процесів та груп процесів на кислотність і окисно-відновний потенціал ґрунту, характеризовані логарифмічними показниками активності протону і електрону: відповідно рН та p_e (p_e отриманий із значення Еh за формулою Нернста).

Отримані дані дозволяють зробити викладені далі узагальнення.

Рівень кислотності ґрунтового середовища (рН) сформований головним чином трьома з досліджених груп процесів: кальцієво-водневий обмін та процеси кислотного розчинення кальційвмісних мінералів (вапняний потенціал рН – 0,5рСа), окисно-відновні процеси (потенціал окисно-відновної рівноваги $p_e + pH$) і кислотні перетворення азоту (нітратний потенціал $p\text{NO}_3 + pH$), для яких тіснота зв'язку найвища – r становить від 0,736 до 0,933. Таким чином видно, що спектр визначальних щодо кислотності ґрунту процесів вельми широкий, і їх сфера дії не обмежується твердою фазою ґрунту. Поряд із суто рідкофазними чинниками буферності (суміші кислот з їх солями в розчині) в межах трьох зазначених груп процесів для ґрунту дуже актуальні такі, що пов'язані з газоподібною фазою: окисно-відновні процеси за участю атмосферного кисню, пов'язане через карбонатну систему з рухомістю кальцію дихання ґрунтової біоти, мікробіологічні перетворення, тощо. Зокрема, виконані нами дослідження змін кислотності за розведення ґрунту дистильованою водою, врівноваженою з атмосферним повітрям (не прокип'яченою для видалення CO_2), вказують на визначальну щодо рН-буферності роль водноповітряної карбонатної системи, оскільки рН суспензії ґрунту за таких умов у межах похибки не змінюється з розведенням до співвідношення 1:20 включно. Все це дозволяє виділити газоподібну фазу як найзначнішу (в межах одного ґрунтового типу) для формування буферності ґрунту щодо кислотності. Слід відзначити, що ця обставина в умовах сучасної нестабільності клімату вимагає до себе уваги.

Обмін калію та амонію на кальцій (потенціали відповідно $pK - 0,5pCa$ та $pNH_4 - 0,5pCa$), як і треба очікувати для випадку взаємного обміну катіонів близької лужності, не впливає на рівень рН (r біля 0,06). Водночас щодо обміну катіонів на водень (рН – pK та рН - pNH_4) виявлена значна різниця між калієм і амонієм. Калійний обмін продемонстрував істотний зв'язок з рівнем рН у ґрунті ($r = 0,724$), існування зв'язку підтверджено специфікою впливу більшості досліджених процесів на рівень вмісту самого калію (четвертий та п'ятий стовпчики таблиці 1). У випадках відсутності значної наскрізної кореляції, виявлений досить істотний (r від 0,654 до 0,997) зв'язок по інтервалах рН, розділених порогом переважної дії обмінного механізму рН-буферності. Так в обмінній рН-буферній зоні (рН < П) на рівень вмісту калію дуже значно (r всюди вище від 0,9) впливають не лише процеси за безпосередньою участю катіону водню, але і амонійно-кальцієвий обмін, пов'язаний з останнім лише опосередковано. У суміжній силікат-

ній рН-буферній зоні ($pH > P$) тіснота зв'язку помітно менша, значна кореляція спостерігається не в усіх випадках і там, де спостерігається, має протилежний щодо обмінної зони знак. Така диференціація впливу за зонами рН-буферності свідчить про те, що рН-буферність з калійною буферністю тісно пов'язані через катіонообмінні

процеси. Тобто, в межах обмінної рН-буферної зони (яка для переважної більшості ґрунтів укладається в інтервал рН приблизно від 4,2 до 5,5 [5,9] стабілізація ґрунту за активною кислотністю спричинить водночас стабілізацію рухомості калію.

Таблиця 1

Внесок окремих процесів у рухомість речовин у ґрунті

Потенціал	Процес (група процесів, чинник)	Коефіцієнт кореляції r для лінійної залежності показника вмісту рухомої форми від потенціалу					
		рН	ре	калій		фосфор	азот
				$pH < P^1$	$pH > P^1$		
рН - 0,5рСа	Обмін $H^+ - Ca^{2+}$, кислотне розчинення	0,933	0,562	-0,997	0,902	0,965	0,187
ре + рН	Окисно-відновні процеси	0,736	0,870	-0,915	0,654	0,630	0,629
рNO ₃ + рН	Кислотно-основні перетворення азоту	0,889	0,150	-0,629 ²⁾		-0,706	0,742
рК - 0,5рСа	Обмін $K^+ - Ca^{2+}$	0,059	-0,187	0,915 ²⁾		0,489	0,257
рН - рК	Обмін $H^+ - K^+$	0,724	0,475	-0,992	0,756	0,429	0,373
рNH ₄ -0,5рСа	Обмін $NH_4^+ - Ca^{2+}$	0,060	0,796	0,939	0,185	-0,742	0,673
рН - рNH ₄	Обмін $H^+ - NH_4^+$ та випаровування NH ₃	0,177	-0,459	-0,826 ²⁾		0,724	0,719
рН	Кислотність	-	0,287	-0,970	0,910	0,999	0,694

¹⁾ P – нижнє порогове значення рН області переважної дії обмінного механізму рН-буферності [8, 9].

²⁾ Знайдено наскрізну кореляцію за всім діапазоном, поділу на інтервали не виявлено.

Окрім кислотності, на рухомість калію найбільше впливають вапняний (r становить 0,902 та 0,997) та калійно-кальцієвий ($r = 0,915$) потенціали, що знову вказує на велику вагу обмінних та визначальний вплив твердої фази на формування буферності ґрунту щодо вмісту рухомого калію.

Визначальний вплив на рухомість фосфору ($r = 0,999$) демонструє кислотність (рН), лише трохи менша ($r = 0,965$) кореляція з вапняним потенціалом. Це підтверджує, що рухомість фосфору (сполуки якого, на відміну від калію, або азоту малорозчинні) у ґрунті контролюється процесами кислотного розчинення, і таким чином виділяє рідку фазу як визначальну щодо буферності ґрунту щодо фосфору. Водночас, досить істотна обернена кореляція ($r = -0,706$) з нітратним потенціалом вказує на помітну роль аніонообмінних процесів. Загалом близькі між собою абсолютні значення кореляції для нітратного потенціалу і потенціалу електронно-протонної рівноваги ре + рН з рухомістю фосфору і азоту дозволяють припустити існування зв'язку між рухомістю фосфатного і нітратного аніонів (оскільки сам фосфор, на відміну від азоту, окисно-відновним перетворенням, навіть за мікробіологічним механізмом, у ґрунті не піддається). Такий зв'язок може пояснюватись не лише аніонним обміном, але і схожим ступенем залежності від мікробіологічних процесів (наприклад, розклад органічної речовини або

розчинення фосфатних мінералів продукованою мікробним диханням вуглекислою). Так само на рахунок біологічних механізмів (і, можливо, частково на рахунок опосередкованого – через зв'язок амонію з нітратом – впливу аніонного обміну) можна віднести істотну ($r = -0,742$ та $r = 0,724$) кореляцію рухомого фосфору з потенціалами амонійного обміну (відповідно рNH₄ – 0,5рСа та рН – рNH₄). Специфіка рухомості самого азоту, пов'язана з його значною емісійною здатністю внаслідок окисно-відновних перетворень, що перебігають за мікробіологічним механізмом, розглянута нами в інших публікаціях, де для оцінки термодинамічної вигідності окремих перетворень мінерального азоту в ґрунті запропонована шкала порогових значень потенціалу ре + рН. Водночас загальновідомо, що рухомість ґрунтового азоту визначають мікробіологічні процеси, а відтак – жива фаза ґрунту.

Таким чином, для основних елементів живлення і кислотності можна сформулювати закономірність рівномірного розподілу буферності ґрунтової системи за її фазами (табл. 2.)

Щодо рівня окисно-відновного потенціалу ґрунту Eh, слід перш за все зазначити відсутність істотного зв'язку з показником рН ($r = 0,287$). Оскільки ґрунт не є замкненою системою, рівні активності протону та вільного електрону в ньому формуються незалежно один від одного, кожний під впливом свого окремого комплексу чинників.

Таблиця 2
Розподіл буферності ґрунтової системи за її фазами

Чинник живлення рослин	Фаза ґрунту, що контролює буферність
Кислотність	Газоподібна
Калій	Тверда
Фосфор	Рідка
Азот	Жива

Для узагальнюючих висновків щодо формування окисно-відновного стану ґрунту проведені дослідження не дають достатньо матеріалу, оскільки неможливість прямого визначення *in situ* активностей важких металів не дозволила оцінити внесок таких завідомих вагомих чинників як окисно-відновні двійки катіонів заліза, марганцю тощо, але можна відзначити деякі тенденції, що привертають увагу. Так, зафіксований досить істотний вплив на рівень p_e амонійних потенціалів ($r = 0,796$ для $p\text{NH}_4 - 0,5p\text{Ca}$ та $r = -0,459$ для $p\text{H} - p\text{NH}_4$) можна пов'язати з відновними властивостями амонію. Катіон калію достатньо споріднений обмінно з амонійним катіоном дозволяє пояснити рівень зв'язку ($r = 0,475$) з потенціалом $p\text{H} - p\text{K}$. Однак, щодо вапняного потенціалу ($r = 0,562$) важче знайти пояснення, оскільки кальцій у ґрунтових умовах не підлягає жодним окисно-відновним перетворенням, а такий значний опосередкований вплив дихання ґрунтової біоти через карбонатну систему важко припустити за відсутності істотного зв'язку з кислотністю. Водночас, про такий вплив свідчить проявлена у разі амонійно-кальцієвого потенціалу адитивність (коефіцієнт кореляції істотно вищий, ніж для амонійно-водневого) та наявність помітного безпосереднього зв'язку p_e з активністю кальцію: коефіцієнт кореляції залежності $p_e = ap\text{Ca}$ становить $-0,493$. Це питання потребує подальшого дослідження, оскільки кальцій – один із найважливіших чинників фізико-хімічної стабільності ґрунту, а окисно-відновний стан ґрунту в сучасних умовах набуває підвищеної інтенсивності. слід відзначити, що поряд з показником $p\text{H}$, найбільш перспективними для диференційованої оцінки стабільності чинників живлення у ґрунті постають три потенціали: вапняний $p\text{H} - 0,5p\text{Ca}$, що дуже тісно пов'язаний з кислотністю, вмістом фосфору і калію та помітно – з рівнем E_h , потенціал елект-

ронно-протонної рівноваги $p_e + p\text{H}$, що має досить значну кореляцію з усіма дослідженими чинниками, та нітратний потенціал $p\text{NO}_3 + p\text{H}$, який не пов'язаний значно з-поміж останніх лише з окисно-відновним станом ґрунту. Для характеризувannya рухомості калію важливий також калійно-кальцієвий потенціал $p\text{K} - 0,5p\text{Ca}$, що демонструє тісний наскрізний зв'язок з активністю калію, незалежний від зон $p\text{H}$ -буферності.

Висновки

1. Видається можливим сформулювати закономірність рівномірного розподілу буферності ґрунтової системи за її фазами щодо основних елементів живлення рослин та кислотності.
2. Перспективними для диференційованої оцінки стабільності чинників живлення у ґрунті постають три потенціали: вапняний $p\text{H} - 0,5p\text{Ca}$, потенціал електронно-протонної рівноваги $p_e + p\text{H}$ та нітратний потенціал $p\text{NO}_3 + p\text{H}$.

Список літератури:

1. ДСТУ 4725:2007. Якість ґрунту. Визначання активності іонів калію, амонію, нітрату і хлору потенціометричним методом.
2. ДСТУ ISO 11271:2004. Якість ґрунту. Визначення окисно-відновного потенціалу. Польовий метод.
3. Ґрунти. Потенціометричний метод визначення активності іонів калію, амонію, нітрату, хлору та кальцію у ґрунтовому розчині або суспензії ґрунту. МВВ 31-497058-023-2005.
4. Канунникова Н.А. Термодинамические потенциалы почвенного азота// Тезисы докладов VIII Всесоюзного съезда почвоведов. Т.2. - Новосибирск, 1989. - с.126.
5. Позняк С.П., Гамкало М.З. Кислотно-основная буферность буроземов Украинских Карпат// Почвоведение. - 2001. - № 6. - С. 660 - 669.
6. Соколова Т.А., Мотузова Г.В., Малинина М.С., Обуховская Т.Д. Химические основы буферности почв. М. : Изд-во МГУ, 1991. - 108 с.
7. Спосіб потенціометричного вимірювання окисно-відновного потенціалу в ґрунті. Патент 50067 Україна, МПК G01N 33/24- № u 2009 11887; Заявл. 20.11.09; Опубл. 25.05.10. Бюл. № 10. - 6 с.
8. Трускавецький Р.С. Буферна здатність ґрунтів та їх основні функції. - Харків: ППВ „Нове слово”, 2003. - 224 с.
9. Ulrich B., Pankrath Y. Soil acidity and it's relation to acid deposition// Effect of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. N.-Y., 1983, p. 127 - 146.

THE THERMODYNAMICAL APPROACH TO ASSESSMENT OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES SIGNIFICANCE IN THE SOILS BUFFER CAPACITIES FUNCTIONING

N.F. Cheshko, Y.L Tsapko

The results of the soil buffer capacity physical and chemical mechanisms concerning the main nutrients and redox potential investigations. On the basis of thermodynamic approach the regularity of the soil acceleration indicators of main nutrients and acidity in four phases of the soil is shown. The soil buffer capacity thermodynamic potentials are singled out.

Key words: soil, buffer capacity, chemical thermodynamics, pH, nitrogen, potassium, phosphorus, redox potential.