

Термодинамические свойства и энергетика гумуса разновозрастных почв Крымского полуострова

Ергина Е. И.

В статье проанализированы термодинамические свойства: энергия кристаллической решетки, энергия Гиббса и энтропия разновозрастных почв Крымского полуострова. Определены значения энергетики гумуса почв, формирующихся на различных почвообразующих породах.

Ключевые слова: *энергия кристаллической решетки, энтропия, энергия Гиббса, гумус, энергетика гумуса, энергетический подход.*

Thermodynamic properties and energy of the humus soils of the Crimean peninsula

E. I. Yergina

In the article analyzed thermodynamic properties the energy of the crystal lattice, the Gibbs energy and entropy in soils of different ages of the Crimean peninsula. The energy of humus soils formed on different parent rocks are valued.

Keywords: *crystal lattice energy, entropy, Gibbs energy of humus, humus energy, energy approach.*

Введение

Энергетический и термодинамический подход при изучении природных процессов, в том числе почвообразования, получает в последнее время все большее распространение, ведь, как отмечает С. П. Позняк «Почва как самостоятельное природное тело является определенной термодинамической системой». Энергетические характеристики гумуса его количественные и качественные характеристики определяют почти все агрономически ценные свойства почвы. Многочисленные исследования, проведенные в последние годы, свидетельствуют об общепланетарном значении гумуса, как колоссального геохимического аккумулятора, главного хранителя Солнечной энергии на земном шаре. Гумусовая оболочка — «гумусосфера», по данным В. А. Ковды, содержит $n \cdot 10^{20}$ ккал энергии.

Актуальность данного направления исследований состоит в возможности использования представлений об энергии, заключенной в гумусе почв, о термодинамических свойствах почв и субстратов, в частности энергии

кристаллической решетки минералов, свободной энергии Гиббса и энтропии для оценки потенциальной способности горных пород к почвообразованию. Такие работы связаны как с необходимостью разработки конкретных мер по стабилизации и усилению процессов формирования молодых почв на отвалах месторождений, так и с конкретными практическими задачами сохранения и восстановления плодородия почв, «отброшенных» по возрастной шкале формирования назад, т. е. нарушенных, смытых, дефлированных почв. Вопросы изучения энергетики процесса почвообразования получили распространение и при изучении балансовых расчетов соотношения затрат энергии на процессы гумификации растительной массы и формирования почвенного гумуса. Расчеты энергии в гумусе используются как критерий для бонитировки почв и установления энергетической цены грунта. Но, несмотря на это энергетическая и термодинамическая составляющая процесса гумусообразования и энергетика гумуса в Украине изучены еще недостаточно, а на территории Крымского полуострова, такие работы вообще не проводились. Это и обусловило цель данной работы — изложить оценку энергетических и термодинамических характеристик разновозрастных почв и почвообразующих пород Крымского полуострова с точки зрения их влияния на современный почвообразующий процесс.

Методы и материалы

Методической основой для нашей работы стали работы А. Е. Ферсмана и В. Р. Волобуева, в которых намечены основные подходы к оценке термодинамических свойств различных веществ, в том числе почв, а также исследования И. В. Тюрина, и С. А. Алиева, в которых рассчитаны запасы энергии, аккумулированные в почвах ряда генетических типов, и установлена закономерная связь между запасами гумуса в почве и относительной величиной энергии биологического круговорота. В частности, В. Р. Волобуев при оценке термодинамических показателей предложил считать минеральную часть почвы суммой оксидов, и для расчетов энергии кристаллической решетки и свободной энергии Гиббса использовать данные валового химического состава минеральной части почвы. Аналогично считать, что термодинамические свойства почвообразующих пород целесообразно рассчитывать по приведенной выше методике, так как в данном случае, мы имеем дело с субстратом, в большей или меньшей степени преобразованном процессами почвообразования. Значение энергии кристаллических решеток в отдельных оксидах приведены в таблицах, которые рассчитаны А. Э. Ферсманом. При отсутствии данных

мы рассчитывали энергию кристаллической решетки по эмпирическим формулам. Константы свободной энергии приводятся в термодинамических справочниках. Энергетические и термодинамические характеристики рассчитывались по результатам валовых анализов сформированного гумусового слоя (А), разновозрастных почв, почвообразующих пород и субстратов антропогенного происхождения, территории древнего сельскохозяйственного размежевания Херсонеской хоры на Гераклеяском полуострове — клеров; почв, которые сформировались на остатках древней крепости Харакс; средневековой крепости Чембало, а также зональные полноголоценовые почвы на мысах Айя, и Мартьян, и с использованием данных, приведенных в работах Н. Н. Дзенс-Литовской, М. А. Кочкина, И. Я. Половицкого.

Результаты и обсуждения

В почвах (табл. 1) высокие значения энергии кристаллической решетки и свободной энергии Гиббса присущи зональным полноголоценовым аналогам: это каштановые почвы, черноземы предгорные карбонатные, черноземы южные, и коричневые почвы Крымского полуострова. Максимальные значения энергии решетки наблюдаются в каштановых почвах — 17857 кДж/г, минимальные в коричневых — 17264 кДж/г. Меньшие значения термодинамических характеристик присущи разновозрастным почвам, сформированным: на клерах Херсонеского государства, возрастом 2000 лет, на руинах средневековых крепостей Харакс возрастом 2500 лет, и Чембало — возрастом 500 лет, а также на более молодых субстратах антропогенного происхождения (табл.1). Значения энергии решетки разновременных почв изменяются от 1356 до 10184 кДж/г, что почти в 1,7 раз меньше, чем в зональных почвах, а значения энергии Гиббса колеблются в пределах от 1007 до 974 кДж/г, тогда как в зональных каштановых почвах ее величина равна 1107 кДж/г.

Сравнение энергии кристаллической решетки (U) с процентной долей отношения свободной энергии к энергии кристаллической решетки (G/U) (табл. 1), показывает, что полнопрофильные зональные почвы имеют большие значения энергии кристаллической решетки, но в них меньше доля свободной энергии, которая может превращаться в работу. Очевидно, причины этого в химическом и минералогическом составе почв. В таких почвах малая доля энергии, которая высвобождается и может вызывать формирование таких свойств почв, на которые нужно затратить много энергии, например, процессы выветривания, формирования гумусового

горизонта, физико-химические процессы, в том числе аккумуляция гумуса. Этот факт необходимо иметь в виду при разработке комплексов мероприятий с целью улучшения свойств почв при их сельскохозяйственном использовании. Напротив, у молодых почв большая доля свободной энергии, что влечет освобождение большей части энергии, которая может превращаться в работу. Таким образом, в таких почвах, процессы формирования основных свойств почв проходят значительно быстрее. Этот момент отмечал В. А. Ковда, он указывал, что потенциальное плодородие почв обратно пропорционально запасу их внутренней энергии.

Как было замечено ранее, изменения суммарной величины энергии кристаллической решетки (U) в некоторой степени, находятся в связи с суммарной долей энергии, которая приходится на кремнезем. Как отмечает В. Р. Волобуев: «Среди почв с малой энергией решетки наблюдаются очень большие различия в составе новоформированных минералов: это почвы, богатые или карбонатом кальция, или полутораокислами». По данным таблицы 1 можно сделать аналогичный вывод, наибольшая энергия решетки, но низкая доля бескремнеземной части (u/U), свойственна зональным почвам, которые богаты остаточными минералами, тогда как молодые почвы с небольшими значениями энергии решетки, но высокой долей бескремнеземной части, богаты новоформированными минералами.

Таблица 1 — Термодинамические характеристики почв Крымского полуострова, (кДж/г)

Почвы	Возраст, годы	Энергия решетки, (U)	Энергия Гиббса, (G)	Энтропия (кДж/г*град)	G/U, %	u/U, %
Каштановые	--	17856,9	1312,7	65,1	7,35	16,6
Черноземы предгорные	--	17813,9	1324,9	66,4	7,42	13,2
Черноземы южные	--	17475,4	1295,0	65,2	7,41	16,9
Коричневые, мыс Мартьян	--	17263,5	1289,3	62,4	7,47	20,3
Коричневые, лес, мыс Айя,	--	14735,2	1107,3	57,4	7,51	20,8
Коричневые, залежь	--	14017,9	1047,9	53,9	7,48	18,4
Почвы клеров, р. 4 (клер 68)	2000	13560,5	1007,7	51,5	7,47	17,3

Коричневые, крепость Харакс,	2500	12899,6	967,5	49,3	7,50	22,5
Коричневые, крепость Чембало	500	12779,2	997,3	52,6	7,80	21,6
Почвы клеров, р.7 (клер 62)	2000	12418,9	978,1	51,5	7,88	21,5
Почвы клеров, р. 10 (клер 49)	2000	11951,6	963,4	51,3	8,06	23,8
Дерново-карбонатные, крепость Харакс,	2500	11184,7	958,3	53,0	8,57	42,4
Коричневые, «Херсонес Таврический»,	1000	10882,9	971,1	55,5	8,92	34,7
Почвы клеров, р.11 (клер 3)	2000	10793,9	986,8	55,8	9,14	36,2
Насыпь артиллерийской батареи	100	10184,6	974,3	58,3	9,57	43,8

G/U , % - отношение свободной энергии к энергии кристаллической решетки

u/U , % - отношение бескремнеземной части энергии кристаллической решетки к общему значению энергии решетки

- - нумерация клеров согласно.

Для почв, характерны более высокие значения энергии кристаллической решетки минералов, чем для почвообразующих пород (табл. 2). В них значительно увеличиваются значения свободной энергии Гиббса, а это свидетельствует, что увеличивается количество высвобождаемой энергии, которая употребляется на процессы почвообразования, в том числе на усложнение системы, о чем свидетельствуют более высокие значения энтропии в почвах, чем в почвообразующих породах.

Таблица 2 — Термодинамические и энергетические характеристики почвообразующих пород и почв, (кДж / г)

Разрезы	Энергия кристаллической решетки	Энергия Гиббса	Энтропия (кДж/г*град)	Гумус, %
Коричневые, разрез 4	13873,05	1052,29	55,51	7,00
Почвообразующая порода разреза 4	11823,27	971,72	52,49	2,83
Почвы клеров, клер 62	12418,93	978,05	51,54	4,27
Почвообразующая порода, клер 62	9454,31	891,99	51,77	1,02
Почвы клеров, клер 49	10938,71	984,56	54,83	5,22
Почвообразующая порода, клер 49	9728,45	903,36	52,33	1,40

Четкие временные зависимости и корреляция с почвообразующими породами наблюдаются и в закономерностях накопления энергии в гумусе почв. Нами рассчитаны запасы энергии в разновозрастных почвах Крымского полуострова в двух группах: в почвах, сформировавшихся на рыхлых почвообразующих породах и в почвах, сформировавшихся на плотных почвообразующих породах (известняки, конгломераты, сланцы...). Данные представлены в таблицах 3 и 4.

Из таблицы 3 видно, что в первые 10–20 лет формирования примитивный профиль почвы на рыхлых почвообразующих породах уже накапливает 160–190 ГДж/га энергии, через 60 лет запасы энергии увеличиваются почти вдвое от 184 до 425 ГДж/га, и для процесса характерна значительная вариабельность данных. Большая энергия среди этой группы почв аккумулируется в гумусе почв, формирующихся на лессовидных глинах, тогда как на песках энергия значительно меньше 99 и 239 ГДж/га. С возрастом энергия, аккумулированная в гумусе, увеличивается. В почвах 150 летнего возраста она равна 500–1025 ГДж/га. За 2000 летнюю историю формирования почв на рыхлых почвообразующих породах энергия возрастает до 2366–3087 ГДж/га.

Таблица 3 — Запасы энергии в гумусе разновозрастных почв, сформировавшихся на рыхлых почвообразующих породах

Объект	Почвообразующая порода	Время, годы	Запасы энергии, ГДж/га
--------	------------------------	-------------	------------------------

Отвалы (окрестности г. Симферополя)	Известковая смесь	10	160
Отвалы (там же)	Лессовидный суглинок	20	197
Отвалы (там же)	Лессовидный суглинок	57	1226
Окопы Второй мировой войны (Перекопский Вал)	Лессовидный суглинок	64	425
Отвалы дота (Арабатская стрелка)	песок	67	239
Крепость Ор-Капу (Перекопский вал)	Лессовидный суглинок	155	230
Там же	Лессовидный суглинок	155	1025
Арабатская крепость, сев. стена	Почвенная смесь	155	500
Крепость Каффа, крепостная стена	Почвенная смесь	532	1347
Мыс Зюк, Зенонов Херсонес	Почвенная смесь	1300	2080
Гераклий, городище	Лессовидный суглинок	1700	4894
Узунларский вал	Почвенная смесь	2000	2366
Акмонайский вал	Почвенная смесь	2300	3087

В почвах на плотных почвообразующих породах (известняки, конгломераты, сланцы) (табл. 4) энергия гумуса в слое почвы, сформировавшийся за 20 лет изменяется от 93 ГДж/га до 306 ГДж/га. На окопах Второй мировой войны в почве возрастом 67 лет на делювии глинистых сланцев аккумуляровано 184–303 ГДж/га энергии гумуса. На отвалах аналогичного возраста, но на делювии известняка и мергеля запасы энергии достигают 1075 ГДж/га. Запасы энергии, которая накапливается в почвах, сформировавшихся на протяжении 200 -300 лет, сильно отличаются, это объясняется, прежде всего, гранулометрическим составом породы, на которой образуются почвы. Уже после 500 лет почвообразования запасы энергии достигают очень высоких значений: от 2031 до 2968 ГДж/га. В почвах тысячелетнего возраста запасы энергии изменяются от 1324 до 3067 ГДж/га.

Таблица 4 — Запасы энергии в гумусе разновозрастных почв, сформировавшихся на плотных почвообразующих породах (известняки, конгломераты, сланцы)

Объекты	Почвообразующая порода	Время,	Запасы
---------	------------------------	--------	--------

		годы	энергии, ГДж/га
Отвалы карьера. Пролом	известняковая крошка	20	306
Там же	известняковая крошка	20	93
Мекензиевы горы, окопы	известняковая крошка	67	1075
Партизанская землянка	Глинистые сланцы	67	184
Свято-Троицкий монастырь	Плита из известняка	80	265
Судакская крепость, казармы 18 в.	Стена из известняка	200	2737
Чуфут-Кале, руины	Стена из известняка	300	548
Пионерское, поселение	Стена из известняка	500	2031
Крепость Фуна,	Стена из известняка	500	2237
Херсонес, руины дома	Стена из известняка	600	2703
Эски-Кермен, руины	Стена из известняка	700	1052
Пещерный комплекс Бакла	Стена из известняка	1000	1324
Там же	Стена из известняка	1000	1501
Мыс Ай-Тодор, руины монастыря	Стена из известняка	1000	885
Крепость Харакс, римская стена	Стена из известняка	1600	2675

Как следует из табл. 4 на плотных почвообразующих породах энергия, накапливаемая в гумусе, имеет меньшие значения, чем в почвах, формирующихся на рыхлых породах. Это объясняется термодинамическими свойствами почвообразующих пород. Но на начальных стадиях почвообразования процессы протекают параллельно. Заметим, что прирост энергии более значителен на начальных этапах формирования почвы. Со временем процесс накопления энергии затухает. В почвах возрастом 1000–1500 лет значения энергии в гумусе почв достигает значений близких к полнопрофильным голоценовым почвам (табл. 5.). Но в малогумусных видах запасы энергии даже меньше, чем в почвах, имеющим меньший возраст. Этот факт можно объяснить, прежде всего, низким содержанием гумуса и преобладанием процессов его минерализации, которые сопровождаются потерями энергии.

Таблица 5 — Запасы энергии в гумусе метрового слоя полнопрофильных почв (плотность сложения 1,2 г/см³)

Почвы	Гумус, %	Запасы энергии, ГДж/га
Каштановые солонцеватые, Джанкойский р-н, на лессовидных суглинках	3,78	2346
Каштановые, Краснопереконский р-н, на лессовидных суглинках	4,01	2487
Чернозем малогумусный, на рыхлых суглинках, Красногвардейский рн	1,50	932
Чернозем малогумусный на красно-бурых глинах плиоцена	4,22	2622
Чернозем малогумусный на красно-бурых глинах, Черноморский р-н	1,54	958

В работах по рекультивации отвалов отмечается, что различные почвообразующие породы имеют высокие темпы аккумуляции энергии и гумификации. Так, В. А. Забалуев отмечает, что процессы гумификации и аккумуляции энергии органическим веществом в горных породах происходят значительно интенсивнее, чем в зональных почвах. Этот факт подтверждает возможность использования термодинамических и энергетических характеристик разновозрастных почв для анализа процессов формирования молодых почв на разных почвообразующих породах и прогноза их состояний в будущем.

Выводы

С термодинамических позиций почвообразование представляет собой процесс закономерного увеличения термодинамических и энергетических характеристик субстрата, на котором формируются почвы. Высокие значения скоростей почвообразования на его начальных этапах объясняются термодинамическими характеристиками почвообразующих пород. В почвах значения энергии кристаллической решетки минералов и свободной энергии Гиббса больше, чем в почвообразующих породах.

Энергетический подход к вопросу количественной оценки аккумулярованной гумусом почвы энергии позволяет количественно определить энергетическую ценность гумуса, определить темпы

аккумуляции энергии в нем, и прогнозировать процессы количественного и качественного восстановления почв на рекультивированных участках. При формировании почвы на плотных почвообразующих породах энергия, накапливаемая в гумусе, имеет меньшие значения, чем в почвах, формирующихся на рыхлых породах. Со временем процесс накопления энергии затухает. Энергия в гумусе почв приобретает значения, близкие к полнопрофильным голоценовым почвам, уже через 1000–1500 лет их функционирования.

С увеличением значений энергетических и термодинамических характеристик в почвах темпы процесса почвообразования замедляются.

Список литературы

1. Алиев С. А. Методы определения биоэнергетических балансов органического вещества почв/ С. А. Алиев // Почвоведение, 1975, № 4. — С 27–32.
2. Бедернічек Т. Ю. Енергетична ціна антропогенної трансформації лісових екосистем на основі оцінки змін вмісту карбону органічних сполук в едафотопі./ Т.Ю Бедернічек // Наукові доповіді НАУ, 2008–3 (11), с. 11–16.
3. Волобуев В. Р. Опыт расчета энергии кристаллической решетки почвенных минералов / В. Р. Волобуев// Почвоведение — 1968. № 4. — С. 89 — 93.
4. Волобуев В. Р. Энергетика почвообразования// В. Р. Волобуев / Изв. АН СССР. — Сер. биолог.- 1959.- № 1.- С.45–54.
5. Дзенс-Литовская Н. Н. Почвы и растительность Степного Крыма./ Н. Н. Дзенс-Литовская. — Л.: Изд.-во «Наука» , 1970 — 152с.
6. Дорогокупец П. И. Термодинамика минералов и минеральных равновесий / П. И. Дорогокупец, И. К. Карпов — Новосибирск: Наука. 1984. — 184с.
7. Забалуєв В. О. Енергетичні і термодинамічні характеристики гірських порід як показника їх здатності до ґрунтоутворення / В. О. Забалуєв // Екологія і природокористування — 2003 — випуск 6 — С. 92 — 95.

8. Зуев В. В. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов/В. В. Зуев, Л. Н. Поцелуева, Ю. Д. Гончаров — Санкт Петербург — 2006 — 325с.
9. Искандеров И. Ш. Энергия кристаллической решетки и свободная энергия минеральной части почв/И. Ш. Искандеров // Почвоведение — 1974, — № 4 — С. 147 — 149.
10. Ковда В. А. Почвенный покров, его улучшение, использование и охрана./ В. А. Ковда — М.: Наука, 1981, 1981. — С. 5 — 15.
11. Козин В. К. Запас энергии в гумусе как критерий для бонитировки почв/ В. К. Козин // Почвоведение, 1990, № 3. — С. 153–155.
12. Кочкин М. А. Почвы, леса и климат Горного Крыма и пути их рационального использования / М. А. Кочкин//Никит.бот. сад. Научн. тр. Т. 38. М.: Колос, 1967. 260 с.
13. Лисецкий Ф. Н. Развитие почв Крымского полуострова в позднем голоцене / Ф. Н. Лисецкий, Е. И. Ергина // Почвоведение. 2010. № 6. С. 643–657.
14. Орлов О. Енергоємність гумусу як критерій гумусового стану ґрунтів / О. Орлов //Вісник Львівського Ун-ту. Серія біологічна.- 2002. Вип.31. С. 111–115.
15. Позняк С. П. Грунтознавство і географія ґрунтів: підручник. У 2 частинах. Ч.1 / С. П. Позняк. — Львів: ЛНУімені Івана Франка, 2010. — 270 с.
16. Половицкий И.Я., Гусев П. Г. Почвы Крыма и повышение их плодородия./ И. Я. Половицкий, П. Г. Гусев- Симферополь: Таврия,
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4 т./Л.В., Гурвиц, И. В. Вейц, В.А Медведев и др. — М: Наука, 1082 — т. 4. Кн. 1 — 623 с.
18. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии./ И. В. Тюрин — М. 1937. — 231с.
19. Ферсман А. Е. Избранные труды /А.Е Ферсман — Изд. АН. СССР, т. IV, 1958. — 517с.
20. Cordova С. Е. Holocene environmental change in southwestern Crimea (Ukraine) in pollen and soil records / Cordova С.Е., Lehman Р.Н. //

Электронное периодическое издание ЮФУ «Живые и биокосные системы», №3,
2013 года

Journal of Archaeological Science. — 2003. — Vol. 10. — P. 1483–
1501.

Ергина Е. И. Термодинамические свойства и энергетика гумуса разновозрастных
почв Крымского полуострова // «Живые и биокосные системы». – 2013. – № 3;
URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-3/article-5>