

УДК 631.

Н.Ф. Чешко, Ю.Л. Цапко

ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського»

**ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПІДХОДУ  
ДО ОЦІНКИ РУХОМОСТІ КАЛЬЦІЮ У ҐРУНТАХ**

На основі термодинамічного підходу кількісно оцінено внесок різних груп ґрунтових фізико-хімічних процесів на формування рухомості ґрунтового кальцію. Установлено, що поряд із водно-повітряною карбонатною системою основну роль відіграють катіонообмінні процеси, зокрема воднево-кальцієвий обмін. Знайдено чисельну характеристику воднево-кальцієвого обміну у вигляді константи рівноваги і показано, що ця константа однакова для основних типів ґрунтів України. Відзначено роль кальцію як чинника контролю обміну речовинами у трифазній системі ґрунту.

Ключові слова: кальцій, катіонообмінні процеси, воднево-кальцієвий обмін, ґрунти.

На теперішній час кліматичні зрушення і напружені антропогенні впливи роблять актуальними дослідження, спрямовані на збереження і підтримання стабільності екосистеми та її окремих складових, зокрема ґрунтів. Згідно з сучасними науково-методологічними підходами ґрунт є однією з ланок регулювання переносу речовин та енергії в земному кругообігу, а отже, це – відкрита термодинамічна система, що є складовою частиною більш широкої термодинамічної системи екосфери. Для комплексу поживних речовин, так само як щодо енергії сонця, ґрунт відіграє роль акумулюючого бар'єра, що, зокрема, створює депозит, уживаний рослинами, зокрема сільськогосподарськими. Істотною є також екологічна функція цього бар'єру, що полягає в регулюванні розсіювання (дисипації) речовин у просторі — випаровування в атмосферу, виносу в річки та підґрунтові води. В обох – агрономічному та екологічному – аспектах головну роль відіграє акумуляторно-дисипативна функція ґрунту, що формується на основі рівня рухомості окремих речовин у ґрунті. Оскільки перехід елементу із нерухої форми до рухої (з обмінно-увібраного стану до розчину, з нерозчинної солі у розчинну, з твердого стану в газоподібний тощо) практично завжди є міжфазним переходом, і водночас зазвичай так само міжфазним є обмін речовинами між складовими частинами ландшафту (ґрунтом і річковими водами, ґрунтом і атмосферою), акумулятивно-дисипативні функції ґрунту можна характеризувати через потенціали міжфазних переходів окремих речовин.

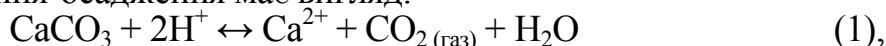
Кальцій – одна з найістотніших складових стабільності ґрунту як природного тіла. Він одночасно є одним із важливих макроелементів живлення рослин, чинником структуризації ґрунту та стабілізування гумусу і регулятором ґрунтової кислотності. Тому стійкість запасів ґрунтового кальцію й оптимізація процесів його акумуляції-дисипації у ґрунті є першорядне питання.

Роль кальцію у ґрунтовому вбирному комплексі добре досліджена, так само як ґрунтова карбонатно-кальцієва система. В аспекті рухомості кальцію – давно відома наявність динаміки його активного вмісту у ґрунтовому розчині на сезонному [1 та ін.] та на добовому [2] рівні, зокрема вперше зазначено у роботі [3] тенденцію до підвищення активності кальцію в середині дня, що пов'язана з переходом його з нерозчинного карбонату в розчинний бікарбонат унаслідок посиленого виділення вуглекислоти ґрунтовими організмами. Так сучасні дослідження відзначають, наприклад, зв'язок підвищеної рухомості кальцію з підвищенням накопичення лісової підстилки, тобто вказують, що кальцій здатний стабілізувати ґрунтовий органічний матеріал [4] або відзначають зв'язок рухомості кальцію з рухомістю

важких металів, наприклад, кадмію [5] або стронцію [6].

Водночас питанням рухомості кальцію в аспекті його стійкості у ґрунті та можливих втрат до цього часу приділялося мало уваги. Дослідження в основному обмежуються забезпеченням ефективності кальцію як меліоранту, часто ігнорується можливість або наявність перевапнування. Досліджень обсягу та меж рухомості кальцію взагалі практично немає.

Як будь-який оборотний фізико-хімічний процес зміна рухомості речовини, тобто перехід її з однієї фази в іншу, характеризується термодинамічним потенціалом, що є виміром рушійної сили цього процесу через внутрішню енергію його перебігу в наявних умовах, зумовлену співвідношенням наявних у середовищі активних концентрацій продуктів та вихідних речовин процесу за формулою його константи рівноваги [7, 8 та ін.]. Для характеризування процесів за участю кальцію у ґрунтознавстві застосовується [9 та ін.] група потенціалів, серед яких чільне місце посідає вапняний потенціал  $pH - 0,5pCa$ , виведений [1] як потенціал воднево-калійного обміну. Поряд із тим, це потенціал кислотного розчинення мінеральних сполук кальцію, що дуже поширені у ґрунті. Наприклад, для карбонату оборотна реакція кислотного розчинення-осадження має вигляд:



(це – сумарна реакція, першим ступенем якої є утворення гідрокарбонату).

Константа рівноваги для сумарної реакції складе:

$$Kp. = (a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_2(g)}) / a_{H^+}^2; \quad (2),$$

де:  $a_{Ca^{2+}}$  та  $a_{H^+}^2$  – активності відповідно іону кальцію та іону водню у ґрунтовому розчині;

$a_{CO_2(g)}$  – фугітивність (газофазна активність) вуглекислого газу в повітрі.

Логарифм константи:

$$\lg Kp. = \lg a_{Ca^{2+}} + \lg a_{CO_2(g)} - 2 \lg a_{H^+} = 2pH - pCa - pCO_2 \quad (3),$$

Скорочуючи коефіцієнти, отримаємо вираз:

$$(pH - 0,5pCa) - 0,5pCO_2 \quad (4),$$

Аналогічно для силікатів (на прикладі олівіну):

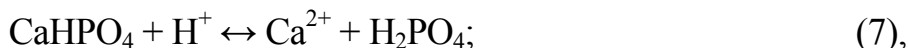


І за попередньою схемою:

$$\lg Kp. = 4(pH - 0,5pCa) - p_{H_4SiO_4(p.)}; \quad (6),$$

де  $p_{H_4SiO_4(p.)}$  – обернений логарифм умісту у ґрунтовому розчині молекулярно розчиненої ортосилікатної кислоти.

Для фосфатів (на прикладі переходу слабозрчинного гідрофосфату в розчинний дігідрофосфат):



та

$$\lg Kp. = (pH - 0,5pCa) - (p_{H_2PO_4} + 0,5pCa); \quad (8),$$

Для гідроксиду (вапняку):



та

$$\lg Kp. = 2(pH - 0,5pCa) \quad (10).$$

Цей ряд прикладів може бути продовжений реакціями розчинення ферритів, алюмінатів, алюмосилікатів і ін. В усі отримані вирази констант рівноваги (так само, як і у (4), (6), (8) та (10) входить основний складник вапняний потенціал. Розгляд чисельних меж коливань, наприклад, можливих концентрацій вуглекислоти у ґрунтовому повітрі показує, що ці коливання вкладаються у межі похибки вимірювань карбонатно-кальцієвого потенціалу за формулою (4). Такі ж або схожі міркування, що стосуються решти згаданих процесів, дозволяють розглядати

вапняний потенціал як визначальний потенціал кислотного розчинення (урухомлення) кальцієвих сполук у ґрунті.

Поряд із цим показником для опису ґрунтових фізико-хімічних процесів за участю кальцію застосовуються потенціали обміну на калій та амоній.

Широкий спектр процесів, що впливають на рухомість кальцію у ґрунті, (розчинення-осадження, катіонний обмін, кислотно-основні перетворення) вимагає для всебічної оцінки рухомості цього елемента максимально широкого розгляду ґрунтових процесів.

Для дослідження акумулятивно-дисипативних властивостей кальцію в ґрунті було застосовано термодинамічний підхід, що спирається на вимірювані у ґрунті *in situ* значення активностей окремих іонів. Активності іонів кальцію, калію, амонію, нітрату і хлору, а також рН визначали методом прямої потенціометрії за допомогою іонселективних електродів за стандартизованими методиками (Якість ґрунту. Визначання активності іонів калію, амонію, нітрату і хлору потенціометричним методом: ДСТУ 4725:2007; Якість ґрунту. Визначання рН: ДСТУ ISO 10390-2001). Окисно-відновний потенціал визначали за модифікованою нами методикою з очищенням від дрейфу показів (Пат. 50067. Україна, МПК G01N 33/24- № u 2009 11887: Спосіб потенціометричного вимірювання окисно-відновного потенціалу в ґрунті; заявл. 20.11.09; опубл. 25.05.10. Бюл. № 10. – 6 с.).

Вимірювання проводили в умовах польового дрібноділянкового досліді на чорноземі опідзоленому та у ґрунтових пастах. Результати наведено в табл. 1.

**1. Внесок окремих процесів у рухомість кальцію на чорноземі опідзоленому (параметри лінійної залежності виду  $y = ax + b$ , де  $y$  – потенціал процесу або групи процесів,  $x = pCa$ )**

| Потенціал (показник) | Процес (група процесів)                       | $a$   | $b$    | Коефіцієнт кореляції $r$ |
|----------------------|---|-------|--------|--------------------------|
| $pH - 0,5pCa$        | Воднево-кальцієвий обмін, кислотне розчинення | -1,79 | 10,15  | -0,850                   |
| $pK - 0,5pCa$        | Калійно-кальцієвий обмін                      | -1,23 | 3,12   | -0,846                   |
| $pNH_4 - 0,5pCa$     | Амонійно-кальцієвий обмін                     | 2,11  | -7,22  | 0,838                    |
| $pH - pNH_4$         | Амонійно-водневий обмін                       | -1,5  | 2,90   | -0,498                   |
| $pH$                 | Активна кислотність                           | 1,34  | -5,94  | 0,360                    |
| $pH - pK$            | Калійно-водневий обмін                        | 0,638 | -0,748 | 0,336                    |
| $pNO_3 + pH$         | Кислотно-основні перетворення азоту           | -     | -      | 0,119                    |
| $pe + pH$            | Протонно-електронна рівновага                 | -     | -      | 0,084                    |

Дані табл. 1 свідчать, що основними процесами, які роблять внесок у рухомість кальцію, є наступні:

1) обмін кальцію на водень та комплекс процесів кислотного розчинення мінеральних речовин у ґрунті, характеризовані вапняним потенціалом  $pH - 0,5pCa$  (коефіцієнт кореляції відповідної залежності  $r$  становить 0,850);

2) калійно- та амонійно-кальцієвий обмін ( $r$  відповідно 0,846 та 0,838);

3) помітний ( $r$  становить 0,498) вплив на рухомість кальцію спостережений для амонійно-водневого обміну, зв'язок слабкої тісноти ( $r = 0,336$ ) виявлено для калійно-водневого обміну;

4) активна ґрунтова кислотність (показник рН) не дуже значно впливає на рухомість кальцію ( $r = 0,360$ );

5) кислотні перетворення азоту та окисно-відновна рівновага практично не

впливають на активність кальцію у ґрунтовому розчині.

Таким чином підтверджено, що одним із основних складників рухомості ґрунтового кальцію є катіонний обмін, характеризований безпосередньо щодо кальцію першими трьома показниками у табл. 1, для яких коефіцієнти кореляції становлять більше від 0,8, (та й серед опосереднених показників деякий слабкий зв'язок продемонстрували процеси обміну). При чому серед найістотніших характеристик обміну – вапняний потенціал, що є найбільш інформативною характеристикою не лише обмінних процесів, але і комплексу процесів кислотного розчинення. Треба зазначити, що попередні наші дослідження рухомості елементів живлення і рН-буферності ґрунту виділяють вапняний потенціал як найвагомішу характеристику рухомості для калію та фосфору, найзначніший показник стабільності ґрунтової кислотності, пов'язаний через перетворення кальцію з водно-повітряною карбонатною системою, і навіть з окисно-відновним потенціалом ґрунту вапняний потенціал іноді демонструє помітний зв'язок (на чорноземі опідзоленому спостерігалось  $r = 0,562$ , і наявність такого зв'язку можна пояснити згаданим раніше впливом на рухомість карбонату з боку дихання ґрунтових організмів, яке є процесом окисно-відновної природи). Така значна роль вапняного потенціалу у формуванні акумулятивно-дисипативних функцій ґрунтової системи вимагає особливого розгляду.

Катіонний обмін, як будь-який оборотний фізико-хімічний процес, характеризується константою рівноваги (або її логарифмом).

Для переходу кальцію з ґрунту в розчин константа має вигляд:

$$K = (a_{Ca-p}^{0,5} \cdot a_{H-ГВК}) / (a_{Ca-ГВК}^{0,5} \cdot a_{H-p}) \quad (11),$$

де:  $K$  – константа рівноваги;

$a$  – активність;

$ГВК$  – ґрунтовий вбирний комплекс;

$p$  – розчин.

Звідси, логарифм константи:

$$\lg K = (pH - 0,5pCa)_p - (pH - 0,5pCa)_{ГВК} \quad (12).$$

Перша складова різниці є вапняний потенціал. Друга – аналогічний йому показник ГВК. Для точного термодинамічного описання процесу вміст катіонів у ГВК неможливо виразити у термінах звичайної концентрації або активності – на масу чи на об'єм, оскільки тверда фаза ґрунту не є та фаза, у якій містяться увібрані катіони; вони містяться у подвійному електричному шарі колоїдної частинки, який у фізико-хімії розглядають як окрему «фазу обмінника». З огляду на це, дослідники термодинаміки ґрунтових процесів (наприклад Г. Спозито [10]) проводили спроби ввести показник під назвою «умовна константа» або «константа селективності», який замість другого складника формули (12) використовував відповідне співвідношення термодинамічних активностей обмінно-увібраних катіонів у фазі обмінника. Але цей показник виявився такий самий змінний, як і обмінний потенціал, і (попри більш складні розрахунки) не інформативніший від нього. Тому у практиці ґрунтознавства для характеризувannya ґрунтової рівноваги досі застосовувався лише перший складник формули (12) – обмінні потенціали у розчині, зокрема вапняний потенціал, оскільки співвідношення у фазі обмінника стабільні і їх можна вважати сталими.

Однак, до фази обмінника, і так само до рідкої фази ґрунту (що є багатокомпонентним водним розчином) може бути застосоване поняття термодинамічної активності як мольної частки речовини в суміші. Відповідне до формули вапняного потенціалу або до другого складника формули (12) співвідношення мольних часток обмінно-увібраного кальцію та водню у загальній

ємності вбирання як термодинамічних активностей цих катіонів у фазі обмінника обчислене нами на основі фондових та літературних даних [11, 12] для основних типів ґрунтів України. Осереднені значення цього параметру разом з осередненими значеннями вапняного потенціалу (перерахованого на термодинамічні активності у водному розчині) і отриманими з них за формулою (2) значеннями константи рівноваги (у логарифмічній формі) наведено в табл. 2.

## 2. Термодинамічні критерії оцінювання міграційної здатності кальцію в основних типах ґрунтів України

| Ґрунт  | Вапняний потенціал $pH - 0,5pCa$ | Потенціал фази обмінника $(pH - 0,5pCa)_{ГВК}$ | Константа обмінної рівноваги, $lgK$ |
|--|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| Дерново-підзолисті супіщаний                   | $1,14 \pm 0,34$                  | $3,90 \pm 0,45$                                | 2,76                                |
| Ясно-сірі лісові поверхнево оглеєні суглинкові | $1,13 \pm 0,22$                  | $3,99 \pm 0,22$                                | 2,86                                |
| Сірі лісові суглинкові                         | $1,45 \pm 0,36$                  | $4,50 \pm 0,17$                                | 3,05                                |
| Темно-сірі опідзолені суглинкові               | $1,6 \pm 0,33$                   | $4,69 \pm 0,32$                                | 3,09                                |
| Чорноземи опідзолені важко суглинкові          | $1,72 \pm 0,48$                  | $4,69 \pm 0,04$                                | 2,95                                |
| Чорноземи типові важко суглинкові              | $2,29 \pm 0,28$                  | $5,62 \pm 0,22$                                | 3,33                                |

Отримані за поодинокими ґрунтами значення для чорнозему звичайного та чорнозему південного складають відповідно 2,98 та 3,35.

Отже, що рівновага кальцієво-водневого обміну на всіх розглянутих ґрунтах України лежить на одному рівні і характеризується показником (з чисельним значенням близько до  $3 \pm 0,25$ ), який можна назвати «константа обміну кальцій – ґрунт» щодо водню.

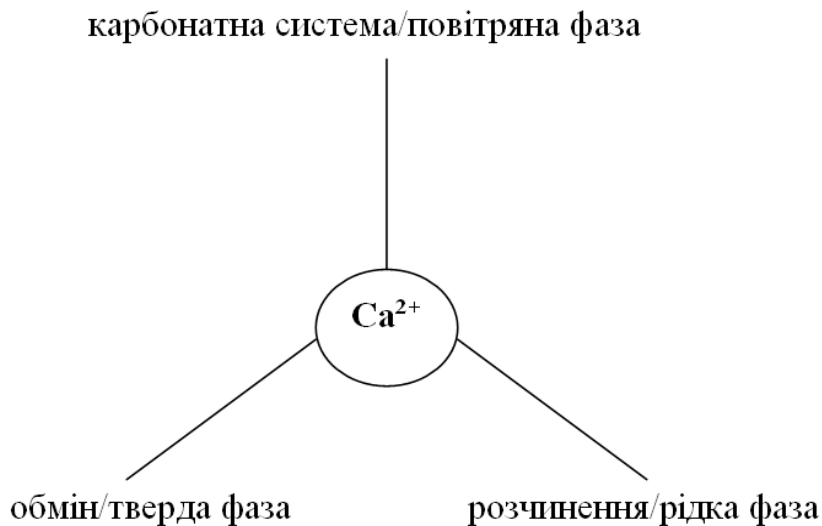
Із константності цієї величини впливає її ключова роль у формуванні акумулятивно-дисипативних функцій ґрунтів. Оскільки вапняний потенціал входить як основний складник до формул термодинамічних потенціалів розчинення практично всіх малорозчинних сполук ґрунту – фосфатів, карбонатів, алюмінатів, ферритів, силікатів тощо, рухомість відповідних елементів контролюється кальцієм. Обмінна рівновага кальцію (а через неї, як встановлено, і інших важливих обмінних процесів у ґрунті) стабілізована на певному рівні константою обміну. Отже, через істотну роль вапняного потенціалу як чинника кислотного розчинення мінералів обчислена константа у свою чергу ставить межі рухомості таких істотних речовин, як фосфати, карбонати, алюмінати, феррити тощо (а це охоплює мало не всі мінеральні сполуки ґрунту, наприклад, згаданий стосовно реакції (4) олівін є найбільш поширеним мінералом на Землі).

Водночас через водно-повітряну карбонатну систему кальцій як чинник контролю над акумулятивно-дисипативним станом ґрунту пов'язаний з вмістом вуглекислоти в атмосфері; це зв'язує воедино рухомість ґрунтових речовин у трифазній системі ґрунт-вода-повітря, що є ланкою термодинамічної системи довкілля, і (за сталого вмісту вуглекислоти в атмосфері) окреслює межі рухомості більшості ґрунтових речовин здатних до міжфазних переходів.

Таким чином, є підстави виділити роль кальцію як чинника контролю

аккумулятивно-дисипативного стану ґрунту та регулятора розподілу стійкості ґрунтової фізико-хімічної системи за її фазами (обмін/тверда фаза – розчинення/рідка фаза – карбонатна система/повітряна фаза), і знайдено числову характеристику меж рухомості важливих елементів у ґрунті.

Отже встановлено, що кальцій регулює процеси акумуляції-дисипації більшості елементів живлення у трифазній системі ґрунт-вода-повітря і розроблено основи для чисельної оцінки і прогнозування процесів обміну речовинами між ґрунтом і суміжними елементами ландшафту (поверхневі та ґрунтові води, атмосфера) (рис. 1). Наявність відомої константи рівноваги дозволяє оцінювати наявність термодинамічного надлишку, а відтак – рушійної сили окремих міграційних або акумулятивних процесів на окремих ґрунтах в окремих ситуаціях. Зокрема, враховуючи те, що через водно-повітряну карбонатну систему кальцій як чинник контролю над аккумулятивно-дисипативним станом ґрунту пов'язаний із карбонатним пулом у системі тверда фаза ґрунту – ґрунтовий розчин – атмосфера, показник вапняного потенціалу ґрунту характеризує процес секвестрації вуглекислоти атмосфери.



**Рис. 1. Схема триєдиної функції кальцію, як регулятора розподілу основних біогенних елементів між твердою фазою ґрунту, ґрунтовим розчином та атмосферою**

**Висновки.** На основі термодинамічного підходу підтверджено, що одним із основних складників рухомості ґрунтового кальцію є катіонний обмін. Показано, що рівновага кальцієво-водневого обміну на всіх розглянутих ґрунтах України лежить на одному рівні і характеризується показником (з чисельним значенням близько до  $3 \pm 0,25$ ), який можна назвати «константа обміну кальцій – ґрунт» щодо водню. Установлено, що кальцій регулює процеси акумуляції-дисипації більшості елементів живлення у трифазній системі ґрунт-вода-повітря.

**Бібліографічний список:** 1. Иванов В.Д. Динамика активности кальция и водорода в мощном черноземе стрелецкой степи / В.Д. Иванов // Труды центрально-черноземного заповедника. – 1977. – Вып. 13. – С. 25-31. 2. Зыкина Г.К. Использование ионоселективных электродов для лабораторных и полевых исследований почв / [Г.К. Зыкина, Т.Л. Быстрицкая, Е.А. Матерова, А.Л. Грекович]. – Пушкино ОНТИ, НЦБИ АН СССР, 1975. – 18 с. 3. Быстрицкая Т.Л. Почвенные растворы черноземов и серых лесных почв / Т.Л. Быстрицкая, В.В. Волкова, В.В. Снакин. - М.: Наука, 1981. – 147 с. 4. Канунникова Н.А. Термодинамические показатели химического равновесия в почве

/ Н.А. Канунникова // Почвоведение, 1986. – № 11. – С. 26 – 37. **5.** Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Ленинград, Гидрометеоздат, 1984 г. – 240 с. **6.** Губарева Д.Н. Активность водорода и кальция в почвах Украины: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. с.-х. наук: по спец. 06.532 – ‘Почвоведение’ / Д.Н. Губарева. – Харьков, 1972. – 18 с. **7.** Почвы Украины и повышение их плодородия. Т.1. – К.: Урожай, 1988. – 293 с. **8.** Melvin A., Goodale C.L. *Increased calcium availability leads to greater forest floor accumulation in an Adirondack Forest*// American Geophysical Union, Fall Meeting 2010, abstract #B41E-0357 12/2010. SAO/NASA ADS Physic Abstract Service. – [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2010AGUFM.B41E0357M>. **9.** Song ZG, Xu MG, Li JM, Ju XH, Tang SR. *Effects of calcium on cadmium bioavailability in lateritic red soil and related mechanisms*. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda MD, 20894 USA. – [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19899474>. **10.** Åberg G., Jacks G., Wickman T., Hamilton P.J. *Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability*. – [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science> **11.** Woodruff C.M. *The energy of replacement of calcium by potassium in soils*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1955, V.19, №2. P. 97 – 106. **12.** Beckett P.H.T. *Studies of soil potassium. Part 1. Confirmation of the ratio law: measurements of potassium potential* // J. Soil Sci. – 1964, – V.15, №1. P. 15 – 24.

**Н.Ф. Чешко, Ю.Л. Цапко**

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА  
К ОЦЕНКЕ ПОДВИЖНОЙ КАЛЬЦИЯ В ПОЧВАХ**

На основе термодинамического подхода количественно оценен взнос разных групп почвенных физико-химических процессов на формирование подвижной почвенного кальция. Установлено, что рядом с водно-воздушной карбонатной системой основную роль играют катионообменные процессы, в частности водородно-кальциевый обмен. Найдена численная характеристика водородно-кальциевого обмена в виде константы равновесия и показано, что эта константа одинакова для основных типов почв Украины. Отмечена роль кальция как фактора контроля обмена веществами в трехфазной системе почвы.

Ключевые слова: кальций, катионообменные процессы, водородно-кальциевый обмен, почвы.

**N.F. Cheshko, Ya.L. Tsapko**

**APPLICATION OF THERMODYNAMICS APPROACH  
TO ESTIMATION OF MOBILE OF CALCIUM IN SOILS**

On the ground of thermodynamic approach the contribution is assessed of various groups of the soil physical-chemical processes to the soil calcium movability. Along with the air-water carbonate system the cation exchange and hydrogen-calcium exchange particularly are established as acting the general part. The numerical characteristics is found for the hydrogen-calcium exchange in the shape of equilibrium constant, and this constant is proved to be the same one for all the general types of Ukrainian soils. Calcium is pointed out as the controller of substances exchange inside the soil three-phase system.

Keywords: calcium, cation exchange processes, hydrogen-calcium exchange, soils.