

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ ПОЧВ

УДК 631.48

В. Р. ВОЛОБУЕВ, Д. Г. ПОНОМАРЕВ

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ ПОЧВ

Рассмотрены возможности и целесообразность использования термодинамических величин для характеристики энергетики почвообразования. Показано, что применение для этих целей величины свободной энергии по Гиббсу и энтропии минеральной части почв позволило выявить существенные различия между отдельными типами почв в связи с особенностями минеральных преобразований, протекающих в них.

К настоящему времени накопились довольно разнообразные данные по энергетике ряда процессов в почве [5, 8, 18]. В частности, получены обобщающие зависимости:

$$Q_n = Ra = Re^{-1/mk}, \quad (1)$$

где Q_n — затраты на почвообразование в биогеоценозе приходящей к земной поверхности солнечной энергии; R — радиационный баланс земной поверхности; a — коэффициент полноты использования радиационной энергии в процессах биогеоценоза; k — относительная увлажненность (отношение осадков и испаряемости); m — параметр, отражающий участие в энергообмене биологических факторов; e — основание натуральных логарифмов.

Из имеющихся данных по энергетике почвообразования относительно более богаты сведения по органическим составляющим почвообразования: по энергетике формирования фитомассы и гумуса почвы, по запасам энергии в гумусе почв разных типов [1, 6, 18, и др.]. Гораздо меньше освещена энергетика минеральной части почвы [7, 8, 14, 29]. Поэтому в связи с развиваемой одним из авторов этой статьи идеей парагенезиса почв [8], естественно, возникло желание углубить наши знания в области термодинамики минеральных превращений в почве.

В петрографии уже давно при анализе парагенезиса минералов применяются энергетические показатели [25], Коржинский [20—22] последовательно разрабатывает приложение понятий термодинамики минералообразования.

«Анализ парагенезисов, — пишет Коржинский [21], — основан на применении к минеральным образованиям учения о термодинамическом равновесии».

В термодинамике широко используются следующие термодинамические функции: а) внутренняя энергия U ; энтальпия (теплосодержание, тепловая функция) H ; свободная энергия Гельмгольца F ; свободная энергия Гиббса G ; энтропия S .

Вопросы термодинамики в приложении к химическим процессам, а также в минералогии обстоятельно рассмотрены в ряде работ, которыми мы и воспользуемся в дальнейшем изложении [2, 4, 10, 21, 22, 23, 24, и др.]*.

Согласно первому началу термодинамики, в случае закрытых систем имеется соотношение:

$$d'Q = dU + d'A, \quad (2)$$

где $d'Q$ — количество энергии, получаемое системой в виде тепла; dU — изменение внутренней энергии; $d'A$ — количество энергии, израсходованной системой на работу по преодолению внешних сил.

При этом величина A рассматривается как состоящая из двух слагаемых. К первому относится механическая работа по расширению или уменьшению объема системы (pdV : p — давление; V — объем). К другому относится вся остальная производимая системой или внешней средой работа за исключением механической работы ($d'A'$ — работа по перемещению электрически заряженных частиц, по преодолению поверхностного натяжения между фазами на границах их раздела и др.).

В случае открытых систем каждый компонент, привносимый в систему, служит дополнительным источником энергии как носитель определенного запаса внутренней энергии. В связи с этим в данном случае необходимо ввести в выражение первого начала термодинамики дополнительный член, учитывающий изменение внутренней энергии системы, что и было сделано Д. Гиббсом.

Химическая термодинамика, как и термодинамика вообще, имеет дело с изменениями энергетического состояния систем.

В химической термодинамике, согласно Д. В. Гиббсу, в качестве независимых химических переменных приняты числа молей участников реакций (n_1, n_2, \dots, n_a). Так как каждый компонент, привносимый в систему, служит дополнительным источником энергии то в соответствии с Гиббсом [10] запишем:

$$dU = TdS - pdV + \mu_a dn_a + \mu_e dn_e + \dots + \mu_k dn_k, \quad (3)$$

а также

$$dU = TdS - pdV + \sum_a^k \mu_i dn_i,$$

где T — абсолютная температура; S — энтропия; p — давление; V — объем системы; N_a, \dots, N_k — компоненты системы; μ_a, \dots, μ_k — химические потенциалы компонентов a, \dots, k . Можно также сказать, что μ — коэффициент пропорциональности, показывающий количество энергии, которое отвечает одному молю вещества n , $a_i dn_i$ — изменение числа молей этого вещества.

Коэффициент μ — химический потенциал может быть определен как приращение изобарного потенциала системы, отнесенное к одному молю данного вещества при постоянстве числа молей всех других веществ. Химический потенциал является величиной, как бы характеризующей способность некоторого компонента к фазовому превращению (испарение, растворение, кристаллизация) химической реакции. Размерность μ отвечает размерности энергии. Эти разъяснения полезны для понимания значения потенциала Гиббса, о котором речь будет ниже.

Частные произведения $\mu_i dn_i$ вводятся для того, чтобы учесть те пары энергии, которые вносятся или удаляются из системы каждым молем

* В нашей работе мы воспользовались также консультациями А. С. Аббасова (Институт физики АН АзербССР) по применению термодинамических функций.

того или другого вещества. Для всей суммы веществ переменной массы вводится член $\sum_1^m \mu_m dn_m$.

В результате равенство (2) преобразится в следующее:

$$d'Q + \sum_1^m \mu_m dn_m = dU + d'A. \quad (4a)$$

Из (2) следует также:

$$dU = d'Q + \sum_1^m \mu_m dn_m - d'A. \quad (5)$$

Из равенства (5) следует, что приращение внутренней энергии открытой системы выражается разностью между энергией, полученной системой в виде тепла и в результате изменения массы веществ в ней, и между энергией, потраченной системой на работу по преодолению внешних сил.

Равенство (4) уже предлагалось Б. Г. Розановым для приближенного расчета энергетического баланса почвы [18].

Нам представляется полезным для случаев описания процессов почвообразования выразить равенство (4) в более развернутой форме с разделением изменения внутренней энергии ΔU и работы ΔA на происходящее в результате массообмена ($\Delta U_m, A_m$) и то, которое является следствием работы системы при участии других источников энергии ($\Delta U_R, \Delta A_R$), уравнение (4) в этом случае приобретает вид:

$$dQ + \left[\sum_1^i \mu_i dn_i = dU_m + dA_m \right] + dU_R + dA_R. \quad (6)$$

Термодинамическая зависимость (4), записанная в виде равенства (6), представляет более широкие возможности для дифференцированного анализа энергетики почвообразования. Наряду с этим хотя отсутствие массообменных параметров (заклученных в рамку) ограничивает зависимость, мы вправе представить себе как реально возможный, либо полностью изолированный (в отношении массообмена) биогеоценоз, либо, что более вероятно, биогеоценоз с уравновешенным балансом вещества, где

$$\Delta Q = \Delta U_R + \Delta A_R. \quad (7)$$

Поэтому формула (6) даже в несколько упрощенном виде (7) представляет несомненный интерес, поскольку она позволяет рассматривать многие стороны термодинамики почвообразовательного процесса в ходе развития почвы из материнской горной породы как результат преобразования солнечной энергии биогеоценозом.

Правомерность такого вывода обусловлена тем обстоятельством, что почва является результирующей всех взаимодействий потоков вещества и энергии в биогеоценозе, «конечным продуктом» этой открытой системы, преобразующей энергию солнца. В связи с этим мы можем, учитывая равенства (1) и (7), записать:

$$Q_n = R_a + \Delta U_R + \Delta A_R. \quad (8)$$

Ряд видов работы и изменения внутренней энергии почвы, протекающие при участии энергии солнца, уже рассмотрены [8].

Возвращаясь к массообменному параметру в формуле (6), нужно сказать, что в силу длительности процесса почвообразования и особенностей переноса вещества мы пока не можем с удовлетворительной достоверностью определить действительную величину массообменного параметра в тех или других конкретных процессах образования почв.

Между тем поиск в этом направлении предоставляется весьма заманчивым как для более полного понимания особенностей образования почв разных типов, так и для развития общей теории почвообразования.

В связи с этим необходимо обратиться ко второму началу термодинамики, который в наиболее общей формулировке дан А. Больцманом: «Природа в своих процессах стремится от менее вероятных состояний к более вероятным состояниям». При этом в качестве меры термодинамической вероятности состояния системы используется физическая величина, называемая энтропией S . Иными словами, энтропия является мерой беспорядка в системе. Чем больше беспорядок, хаотичность в системе, тем больше величина ее энтропии. В связи с этим же, чем больше энтропия полиморфного соединения, тем оно относительно менее реакционно-способно. Энтропия представляет собой связанную энергию, приходящуюся на 1° . Она равна сумме количеств тепла, которое необходимо сообщить системе для приведения ее в данное состояние из кристаллического состояния при абсолютном нуле.

Под приведенным количеством тепла подразумевается количество тепла Q , деленное на абсолютную температуру T , при которой данное количество тепла было сообщено системе

$$\Delta S = \sum \frac{Q}{T}. \quad (9)$$

Итак, согласно первому началу термодинамики $Q = \Delta U + A$ и по второму началу $dQ = TdS$. Величина TS представляет собой связанную энергию по Гельмгольцу. Разница же между всей энергией системы и ее связанной частью TS способна произвести полезную работу при постоянном объеме и понимается как свободная энергия по Гельмгольцу F .

$$U - TS = F. \quad (10)$$

Если реакция протекает при постоянном давлении, для определения свободной энергии следует учитывать работу расширения системы. Это важная величина носит название термодинамического или по другой терминологии химического потенциала Гиббса G :

$$G = f(T, p, n_a, \dots, n_k) = U - TS + pV = \sum_a^k \mu_a n_a. \quad (11)$$

Химический потенциал Гиббса является мерой изменения характеристической функции при соответствующих постоянных параметрах и массах всех компонентов, за исключением массы и количества того компонента, количество которого изменяется в системе. Химический потенциал можно рассматривать либо как соответствующий тепловой эффект, либо как совершающуюся работу при изменении количества компонента в системе.

Максимальная работа реакции при постоянном давлении A_p равна убыли потенциала G :

$$A_p = -\Delta G. \quad (12)$$

ΔG есть мера химической или какой-либо иной работы, совершаемой системой при постоянном давлении и температуре. Реакция идет по пути убыли потенциала G , т. е. свободная энергия стремится к минимуму. Минимум свободной энергии характеризует кристаллический продукт, получающийся в результате реакции. Если продукт реакции обладает аморфным строением, то минимум свободной энергии не достигнут.

В отношении потенциала Гиббса важно еще иметь в виду следующее правило: положительное значение ΔG для рассматриваемого в данной системе процесса однозначно свидетельствует о невозможности его свер-

шения; отрицательное значение ΔG свидетельствует об энергетической выгодности процесса, о его потенциальной возможности, однако еще не дает однозначного указания на реальность его свершения; при этом имеют значение еще величина энергии активации, скорость реакций.

Все рассмотренное выше позволяет считать перспективным использование потенциала Гиббса G и значений энтропии S в качестве термодинамических потенциалов при исследовании процессов, протекающих в минеральной части почвы.

Значения G и S минералов, встречающихся в почве, приведены в ряде трудов по термодинамике и в справочниках [4, 16].

Использование этих данных для термодинамических характеристик сложной минеральной массы почвы следует из аддитивности термодинамических потенциалов, позволяющей получить значения соответствующих потенциалов для сложноминеральных систем путем простого суммирования потенциалов соответствующих отдельных минералов с учетом их мольного количества, или отнесенных на 1 г вещества.

Величины термодинамических потенциалов индивидуальных веществ приведены в справочниках для стандартных условий $T = 298,15^\circ \text{K}$ (25°C), $p = 1 \text{ кг/см}^2$.

Для определения свободной энергии (G) и энтропии (S) того или иного типа почв необходимо знать их минералогический состав. Однако в этом отношении мы столкнулись с большими трудностями. Довольно многочисленные данные определения минералогического состава имеются для фракций $< 0,001 \text{ мм}$. В немногих работах определен количественный состав минералов и для частиц $> 0,001 \text{ мм}$ по отдельно взятым фракциям. Данные же содержания минералов в почве в целом в общем малочисленны и встречаются преимущественно в зарубежной литературе. В связи с этим мы вынуждены были прибегнуть к самостоятельным расчетам минералогического состава почв, хотя и понимали неизбежную приближенность их.

Для определения количественного минералогического состава почвы использованы расчеты по результатам химического (валового) анализа почв и качественному определению минералов в почве (так называемый субмодальный метод — по П. Нигли).

Петрохимиками разработан метод пересчета данных химического анализа на субмодальный состав в весовых, а затем в объемных процентах (например, [15]).

Вначале пересчета величины содержания компонентов (окислов) химического анализа почвы, выраженные в процентах отвеса приводятся к 100%. Затем с помощью таблиц Заварицкого [13] и Четверикова [26] или расчетным путем (по формуле $M_k = \frac{P_o}{M_o}$, где M_k — молекулярные количества окислов, M_o — молекулярный вес окисла, P_o — содержание этого окисла в весовых процентах) находят молекулярные количества каждого компонента, приведенного в результатах анализа. Затем выписываются теоретические формулы минералов в окисной форме, определенные качественным методом. Далее поступают так: в соответствии с составом илестой фракции часть Na_2O или K_2O в зависимости от того, монтмориллонитовая или гидрослюдистая группы преобладают в этой фракции, относят на образование данных минералов.

Остаток Na_2O и K_2O относят на образование полевых шпатов или слюд. Если же илестая фракция состоит только из каолинита, то все молекулярные количества Na_2O и K_2O пойдут на образование шпатов и слюд. Точно так же поступают с окисью титана и окисью железа.

Основная трудность при этом состоит в том, что монтмориллонит не имеет постоянной формулы. В частности, Гинзбург [11] дает две формулы монтмориллонита, отличающиеся между собой только тем, что в один вид этого минерала входит Na_2O , а в другой CaO .

При расчете субмодального состава черных слитых почв Южной Африки [28] принято во внимание, что в составе этих почв очень большое количество приходится на долю окиси магния. Причем исследователи указывают, что вся илистая фракция, а она составляет $>60\%$ от суммы всех фракций, целиком состоит из минералов монтмориллонитовой группы. При расчете выяснилось, что молекулярные количества Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , которые содержатся в этих почвах, не могут образовать такое количество монтмориллонита или нонтронита. Поэтому мы предположили, что в данном случае в составе монтмориллонита содержится

Свободная энергия Гиббса G, энтропия S и энергия кристаллической решетки U, вычисленные для некоторых характерных почв и пород

| Номер, почва, порода | G, ккал/100 г почвы | S, кал/100 г почвы | U, ккал/100 г почвы | Источники исходных аналитических данных |
|---|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---|
| 1. Латеритная желтая на граните | 310 | 17,0 | 4860 | Chaing-Kwei Lee a. Shio-Ni Chang, 1956 |
| 2. Красная на четвертичной глине | 286 | 18,6 | 4000 | |
| 3. Чернозем субтропический | 275 | 16,0 | 3970 | Сабашвили, 1948 |
| 4. Желтоземная оподзоленная | 218 | 11,9 | 4223 | Ковалев, 1966 |
| 5. Желтозем (красноземовидный) | 196 | 11,1 | 4510 | » » |
| 6. Бурая лесная оподзоленная | 284 | 15,4 | 4462 | Горбунов, 1974 [12] |
| 7. Бурая лесная | 249 | 14,3 | 4260 | » » |
| 8. Подзол | 256 | 13,8 | 4953 | Роде, 1937 |
| 9. Сильноподзолистая на ленточной глине | 252 | 13,7 | 4437 | Почвы СССР, т. 1, 1939 |
| 10. Дерново-подзолистая | 247 | 13,2 | 4480 | Ногина, 1974 |
| 11. Серая лесная | 277 | 14,9 | 4550 | Горбунов, 1974 [12] |
| 12. Темно-серая лесная | 260 | 13,9 | 4631 | » » |
| 13. Чернозем обыкновенный | 244 | 12,5 | 4231 | Покотило, 1970 |
| 14. То же | 243 | 14,0 | 4636 | Почвы СССР, т. 3, 1939 |
| 15. Чернозем предкавказский | 189 | 10,9 | 4172 | Алешинский, 1972 |
| 16. Темно-каштановый | 213 | 11,9 | 4330 | Манучаров, 1971 |
| 17. Серозем (Средняя Азия) | 245 | 15,0 | 3935 | Аранбаев, 1969 [3] |
| 18. То же (Азербайджан) | 253 | 14,9 | 3878 | Данные автора |
| 19. Смолница (Болгария) | 154 | 8,3 | 4454 | Койнов, 1964 [19] |
| 20. Черная слитая (Ю. Африка) | 123 | 7,8 | 4290 | Dudal, 1965 [28] |
| 21. Подзол | 307 | 16,6 | — | Горбунов, 1974 [12] |
| 22. Слитой чернозем | 172 | 10,2 | — | Кириченко, 1953 [17] |
| I. Породы ультраосновные | 293 | 16,3 | 3540 | Виноградов, 1956 |
| II. » основные | 248 | 13,2 | 3930 | » » |
| III. » средние | 234 | 11,0 | 4080 | » » |
| IV. » кислые | 216 | 11,0 | 4440 | » » |
| V. Глины средний состав | 173 | 9,2 | 4130 | Ронов и Хлебников, 1957 |

во внешней оболочке Mg, замещающий Na_2O или CaO и образующий Mg-монтмориллонит (сапонит).

После того как для каждого типа почв определен гипотетический состав минералов, входящих в том или ином количестве в почву, перейдем ко второй поставленной задаче.

Известно, что минералы обладают различными термодинамическими константами, причем сходные минералы, такие, как, например, полевые шпаты, имеют близкие между собой значения этих констант. То же самое можно сказать и в отношении минералов слюд, гидрослюд и минералов монтмориллонитовой группы.

Поскольку нам известно процентное содержание минералов в почве, а все термодинамические константы приведены к мольным количествам (моль), мы должны узнать мольную долю того или иного минерала в определенном типе почв. Поэтому мы поступили точно так же, как и в случае с определением субмодального состава почв, т. е. разделили процентное содержание минерала на его молекулярный вес. Тем самым

мы узнали количество молей того или иного минерала. Затем умножали мольную долю на величину той или иной термодинамической константы.

Суммированием ΔG и S отдельных, расчетно выявленных минералов, получили общую величину ΔG и S для почв в целом.

Вычисления ΔG и S произведены для широкого ряда почв, включавшего красные и желтые почвы влажных тропиков, красноземы и желтоземы субтропиков, бурые лесные, подзолистые, серые лесные, черноземы, черноземы слитые, каштановые, сероземы, черные слитые субтропические (таблица).

Аналогичные расчеты сделаны и для характерных типов почвообразующих пород (ультраосновные, основные, средние, кислые, осадочные породы — глины и глинистые сланцы).

Несмотря на известную условность выполненных расчетов минералогического состава почв и почвообразующих пород, найденные термоди-

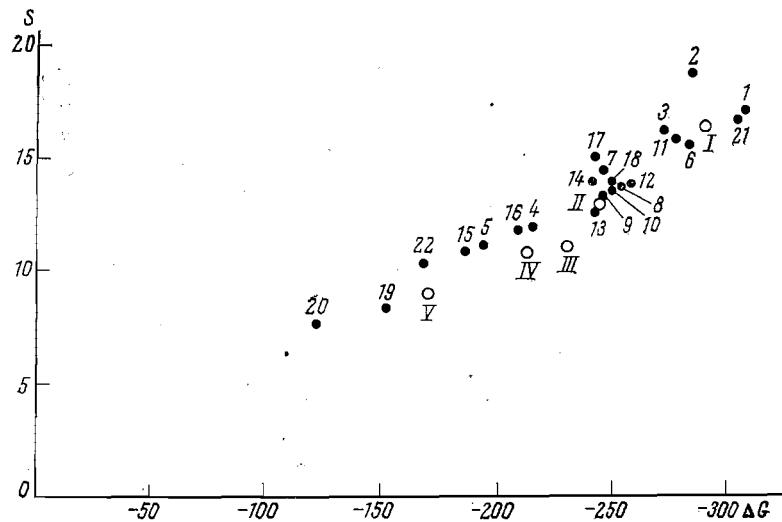


Рис. 1. Соотношение между свободной энергией по Гиббсу ($-\Delta G$ ккал/100 г вещества) и величиной энтропии (S , ккал/град на 100 г вещества) для ряда типов почв и пород. Цифры у отметок — порядковые номера почв и пород см. в таблице (затитые кружки — почвы, светлые породы)

намические характеристики, как это видно из рис. 1, обнаруживают весьма интересные закономерности.

Прежде всего обращает внимание, можно сказать, полярно-противоположное положение специфических почв глинной фазы минеральных преобразований — черных слитых почв Ю. Африки и смолниц выщелоченных, с одной стороны, и красных минеральных и желтых почв влажных тропиков, красноземов субтропиков, а также подзолов и оподзоленных почв — с другой. На графике первые оказались лежащими в области наименьшей энтропии S и малых отрицательных значений свободной энергии ΔG , тогда как вторые разместились в поле большой энтропии и высоких отрицательных значений ΔG . К переходному положению оказались приуроченными черноземы, желтоземы влажных субтропиков (Ленкоранской обл.).

В этом же переходном поле графика оказались и основные, средние и кислые породы.

Из полярного размещения двух указанных групп почв и особенно из сопоставления их с положением отметок на графике характерных почвообразующих пород ясно вытекает, что в процессе почвообразования

получают развитие два направления минеральных преобразований с противоположными термодинамическими характеристиками.

В одном из них, включающем типы почв, богатые остаточными и вторичными продуктами минеральных преобразований упрощенной структуры (кремнеземом, полутораокисями, к ним приближаются и сероземы, богатые CaCO_3), почвообразование сопровождается увеличением потери свободной энергии (т. е. большие значения G с отрицательным знаком) и увеличением энтропии.

Для другого же направления (в общем ограниченной группы почв, но сопряженной с глинной монтмориллонитовой фазой минеральных

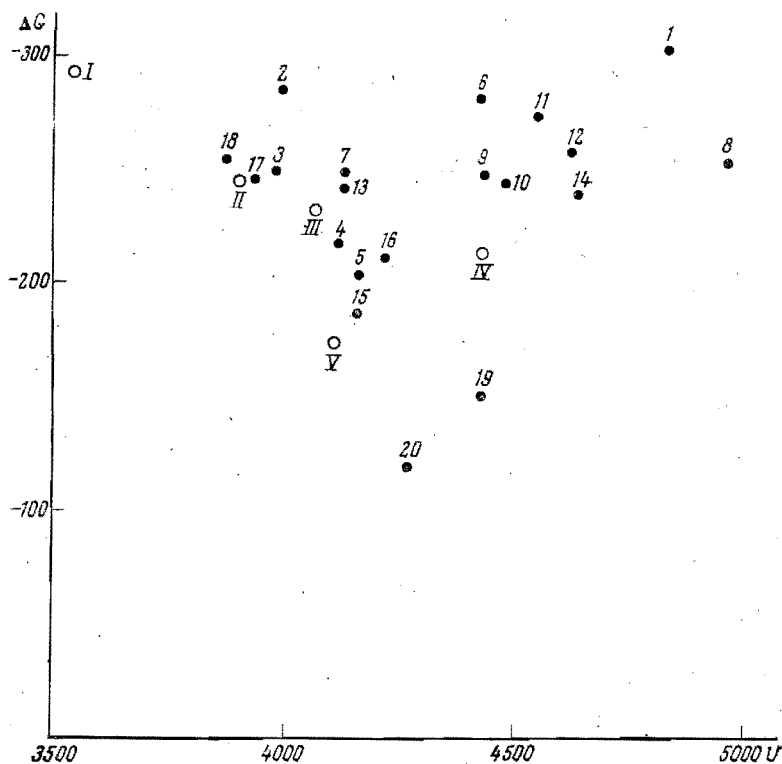


Рис. 2. Соотношение между свободной энергией Гиббса ($-\Delta G$ ккал/100 г вещества) и энергией кристаллической решетки (U , ккал/100 г вещества) для ряда типов почв и пород

преобразований) характерно совершенно противоположное изменение термодинамических функций. Это, по нашему мнению, дает основания говорить о повышении запаса активной свободной энергии и о снижении энтропии в почвах последней группы сравнительно с почвами первой и переходной групп, и в особенности сравнительно с обычными почвообразующими породами. Заметим попутно, что и отметка глинистых пород тоже лежит близко к последней своеобразной группе почв.

Выявленные различия дают основания заключить, что в почвах первой группы происходит накопление продуктов минеральных преобразований, наиболее устойчивых, инертных, в термодинамических условиях их образования, тогда как для почв второй группы следует допустить повышение реакционной способности в процессе развития, накопления в них химически и физико-химически активных минералов.

Продолжим далее наш анализ особенностей почв разных типов с использованием помимо значений свободной энергии Гиббса G также и внутренней энергии кристаллической решетки.

На рис. 2 выявляется ряд дополнительных термодинамических характеристик сравнительно с рис. 1. Так, на рис. 2 резко отделились почвы, обогащенные полутороокисями (красноземы влажных тропиков и субтропиков) и карбонатами кальция (сероземы) от почв, обогащенных остаточным кремнеземом (подзолы и желтые влажнотропические), поскольку эти две группы почв при в общем близкой величине — ΔG (250—310) имеют существенно разную энергию решетки: относительно пониженную у первых и высокую у вторых. Почвы же глинной фазы — черные Ю. Африки и смолницы — и на этом графике заняли вполне обоснованное положение, расположившись в области пониженных значений — ΔG и средних величин энергии (4200—4600) решетки. Все другие почвы разместились на определенным образом треугольном поле графика, в общем соответственно их типовым особенностям.

Как видим, несмотря на известную приближенность использованных данных, привлечение к рассмотрению минеральной части почв термодинамических функций выявило ряд новых различий между отдельными типами почв, углубляющих понимание их генезиса.

В этом отношении особенный интерес представляют материалы по характерным почвам глинной фазы минеральных преобразований — черным почвам Ю. Африки, смолницам и слитым черноземам. Относительно наиболее низкие значения — ΔG (125—155) в них сравнительно с другими почвами, так же как и почвообразующими породами, дают основание говорить о накоплении в них в процессе образования работоспособной свободной энергии. Об этом же свидетельствует и низкая энтропия, что в термодинамическом смысле указывает на их повышенную реакционную способность.

Возможно, повышенная активность и само существование их на высоком энергетическом уровне в какой-то мере связано с выраженным влиянием биологических факторов. Ведь это почвы достаточно увлажненных и тепловых условий почвообразования.

Все это очень хорошо согласуется и с особыми свойствами смолниц, слитых черноземов, черных субтропических и тропических почв — их очень большой обменной способностью, высокой гидрофильностью, набухаемостью во влажном состоянии, сильным растрескиванием при высыхании и перемешиванием при этом почвенных слоев. В них осуществляется весьма тесная ассоциация гумуса с минеральными компонентами. Вместе с этим описанные почвы известны высоким плодородием, хотя и трудны в обработке.

Привлекает внимание соотношение значений термодинамических функций основных типов почв и характерных видов почвообразующих пород. Оказывается, крайние группы почв, с одной стороны, подзолы, красноземы тропиков и субтропиков, сероземы и с другой — почвы, наиболее богатые глинистыми минералами, — черные почвы тропиков, смолницы, слитые черноземы на графике далеко уходят от расположения поля отметок основных, средних и кислых изверженных пород. Следовательно, в почвах отмеченных двух крайних групп произошли глубокие изменения, обусловившие радикальные отличия их от исходных минеральных ассоциаций почвообразующих пород.

Близость размещения на графике отметок черных тропических почв, смолниц и слитых черноземов к отметке глинистых пород вполне естественная, поскольку в процессах образования этих пород протекали те же явления, что и в названных почвах глинной фазы.

Вместе с этим заслуживает особого внимания то обстоятельство, что хотя многие почвы из типов черноземов, каштановых, серых лесных, подзолов, сероземов и других формируются на глинистых почвообразующих породах, отметки их сдвинуты далеко вправо от отметки глинистых пород, т. е. в направлении уменьшения свободной энергии и увеличения энтропии. Следовательно, и в этом случае происходит существ-

венная термодинамическая перестройка в почвообразующих породах.

Таким образом, привлечение к почвенно-генетическому анализу термодинамических функций позволило выявить новые существенные особенности отдельных типов почв. Однако следует подчеркнуть, что в данной работе термодинамические функции были использованы только для рассмотрения минеральной части почв. Понятно, полная термодинамическая характеристика почв должна включать данные и по минеральной части, и по органическим ее компонентам. И можно быть уверенным, что на этом пути будут установлены еще многие новые соотношения, которые сделают понимание генезиса почв еще более глубоким.

Выводы

1. Вычисление величины свободной энергии по Гиббсу и энтропии минеральной части почв обнаружило существенные различия между отдельными типами почв по значениям этих термодинамических функций.

2. Выявлены две характерные линии развития минеральной части почв: одна сопровождается уменьшением величины свободной энергии по Гиббсу (большие отрицательные значения ΔG) и увеличением энтропии, тогда как в другой увеличивается запас активной свободной энергии (меньшие отрицательные значения ΔG) и уменьшается энтропия, т. е. минеральная часть почв второй группы оказывается более реакционно-способной сравнительно с почвами первой группы.

3. Пониженной свободной энергией и большой энтропией обладают почвы, обогащенные конечными продуктами разложения минералов почвообразующих пород — SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , это — подзолы, красноземы тропиков и субтропиков, сероземы. Более высокие значения свободной энергии и меньшие значения энтропии имеют черные почвы тропиков, смолницы, слитые черноземы. Такие же почвы, как черноземы, каштановые, серые лесные и другие занимают промежуточное положение между указанными крайними группами и близки по своим термодинамическим показателям к основным, средним и кислым горным породам.

Литература

1. Алиев С. А. Биоэнергетика органического вещества почвы. Баку, «Элм», 1973.
2. Августиник А. И. Физическая химия силикатов. Л.—М., Изд-во хим. лит., 1947.
3. Аранбаев М. П. Сероземы и светло-коричневые сухостепные почвы Центрального Копетдага. Ашхабад, «Ылым», 1969.
4. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л., «Недра», 1974.
5. Волобуев В. Р. Экология почв. Баку, Изд-во АН АзербСССР, 1963.
6. Волобуев В. Р. О закономерностях энергетики почвообразования. В сб.: Генезис, классификация и картография почв СССР. Докл. к VIII Междунар. конгр. почвов. «Наука», 1964.
7. Волобуев В. Р. Опыт расчета энергии кристаллической решетки почвенных минералов. Почвоведение, 1968, № 4.
8. Волобуев В. Р. Система почв мира. «Элм», 1973.
9. Волобуев В. Р. Введение в энергетiku почвообразования. «Наука», 1974.
10. Гиббс Дж. В. О равновесии гетерогенных веществ. В кн.: Термодинамические работы. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
11. Гинзбург И. И. Вопросы энергетики реакций процессов выветривания некоторых алюмосиликатов. В сб.: Кора выветривания, 1963, № 5.
12. Горбунов Н. И. Минералогия и коллоидная химия почв. «Наука», 1974.
13. Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород. М., Госгеолтехиздат, 1960.
14. Искендеров И. Ш. Энергия кристаллической решетки и свободная энергия минеральной части почв. Почвоведение, 1974, 14.
15. Казицын Ю. В., Рудник В. А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М., «Недра», 1968.
16. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.

17. *Кириченко К. С.* Почвы Краснодарского края. Краснодар, 1953.
18. *Ковда В. А.* Основы учения о почвах, кн. 1. «Наука», 1973.
19. *Койнов В.* Смолницы Болгарии и их особенности. В кн.: Почвы Юго-Восточной Европы. София, 1964.
20. *Коржинский Д. С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1936, № 1.
21. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
22. *Коржинский Д. С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. «Наука», 1973.
23. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика М., Госиздат. лит. по черн. и цветн. металлург., 1962.
24. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. М., «Химия», 1970.
25. *Ферман А. Е.* Геохимия. Л., ОНТИ, т. II, 1934; т. III, 1937.
26. *Четвериков С. Д.* Руководство к петрохимическим пересчетам. М., Госгеолтехиздат, 1956.
27. *Daniel H.* Physiological ecology. Soil and water. N. Y., Academic Press, 1971.
28. *Dudal R.* Dark clay soils of tropical and subtropical regions. Rome, FAO, 1965.
29. *Schuylenborgh van J.* Weathering and soil-forming processes in the tropics. Soils and tropical weathering. Paris, Unesco, 1971.

Институт почвоведения и агрохимии
АН АзербССР

Дата поступления
5.II.1976 г.

V. R. VOLOBUEV, D. G. PONOMAREV

SOME THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF SOIL
MINERAL ASSOCIATIONS

Possibilities and importance of the use of thermodynamic parameters for characterization of energetics of soil formation are considered.

It has been shown that the use, for this purpose, of free energy (according to Gibbs) and the entropy values of the mineral part of soils allowed to find important differences between soil types depending on mineral transformations occurring in them.
