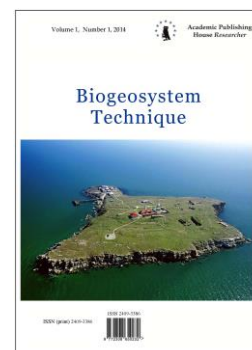


Copyright © 2016 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation  
Biogeosystem Technique  
Has been issued since 2014.  
ISSN: 2409-3386  
E-ISSN: 2413-7316  
Vol. 8, Is. 2, pp. 145-159, 2016

DOI: 10.13187/bgt.2016.8.145  
[www.ejournal19.com](http://www.ejournal19.com)



UDC 631.481:536.7:550.4.01 (470)

### The energetic and thermodynamic characteristics of chernozems of Northern Azov region and Crimea

Elena I. Ergina <sup>a, \*</sup>, Olga S. Bezuglova <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Crimean Federal University named after VI Vernadsky, Simferopol, Scientific-Research Institute of Agriculture of the Crimea, Simferopol, Russian Federation

<sup>b</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

#### Abstract

The basic thermodynamic and energetic characteristics of chernozems and soil-forming rocks of the Azov region and the Crimean Peninsula have been studied, which testify to the unity of their genetic development during the formation on similar rocks. The energy and thermodynamic characteristics of chernozems and parent rocks of the Northern Azov and the Crimean peninsula were calculated based on the results of analyzes of bulk contents of the mineral part of soil with the use of literature and experimental data. The determination of bulk contents were carried out by X-ray fluorescence. Crystal lattice energy values in the studied chernozems vary over a fairly wide range of from 9948 to 17847 kJ/g; Gibbs energy – from 955 to 1,325 kJ/g. Entropy value is in the range 51–66 kJ/g deg. This indicates a fairly high energy reserves, as well as relatively high variability of energy and thermodynamic parameters. The highest values of the crystal lattice energies and the Gibbs energy are inherent in chernozems of the Crimean peninsula - calcareous foothill chernozems, smaller – southern chernozems. Chernozems of the Rostov region are intermediate for these parameters and lowest values were determined for thin chernozems of the Crimean peninsula, formed on the dense limestone. From the thermodynamic point of view, a substantiated claim has been proposed that the stages of soil ontogeny are directly dependent on the thermodynamic and energetic properties of the parent material. The highest values of the thermodynamic parameters of the soil are found in the chernozems of the Crimean peninsula - calcareous foothill chernozems and southern chernozems of lowland areas. Ordinary black calcareous Rostov region occupy an intermediate position based on these parameters. The lowest values of these parameters are typical for thin calcareous southern chernozems of Crimea.

**Keywords:** energy of the crystal lattice, the Gibbs free energy, entropy, black soil, Crimea, Rostov region.

#### 1. Введение

Благоприятные физические свойства разнообразных полидисперсных полиминеральных горных пород обуславливают возможность возникновения растительного покрова сразу же после создания подходящих условий. Со временем аккумуляция

\* Corresponding author

E-mail addresses: [ergina65@mail.ru](mailto:ergina65@mail.ru) (E.I. Ergina), [lola314@mail.ru](mailto:lola314@mail.ru) (O.S. Bezuglova)

биофильных элементов в верхних слоях почвы создает условия для почвообразующего процесса, интегрированным показателем которого является накопление гумуса. По выражению В.Р. Вильямса: «Горная порода, чтобы стать почвой, должна развить два новых свойства, которые составляют существенный признак почвы – ее плодородие. Она должна приобрести способность к образованию и сохранению запаса воды ..., сконцентрировать и удержать необходимый для развития растений запас элементов их зольной и азотной пищи» (Вильямс, 1947: 37). В связи с этим, представляет интерес изучение особенностей формирования черноземных почв с точки зрения полноты отражения их свойств в зависимости от энергетических факторов среды. Энергетический и термодинамический подход при изучении природных процессов, в том числе почвообразования получает в последнее время все большее распространение. Как отмечает Д. Тихоненко «почвогенезис является сложным антиэнтропийным био-гео-физико-химическим процессом экзогенного преобразования на поверхности Земли веществ и энергии, причастным к формированию из бесплодной породы качественно нового, наделенного плодородием природного тела – почвы» (Тихоненко и др., 2005: 46). Термодинамические и энергетические характеристики являются основными при оценке "почвообразующего потенциала".

Концепция почвообразующего потенциала природных факторов (ПППФ) представляет собой развитие представлений о почвообразующих потенциалах климата и биоты (Таргульян, 1982). С.А. Шоба с соавторами предложили вариант определения почвообразующего потенциала природных факторов (ПППФ) как способность формировать из любого твердофазного субстрата сложно организованные почвенные тела и почвенные системы (Шоба и др., 1999). Развитие этого представления привело к дифференциации концепции ПППФ в узкое понятие «частных почвообразующих потенциалов (ПП или ЧПП)» (Шоба и др., 1999), среди которых особый интерес представляет оценка ПП материнских пород или исходного субстрата, посредством определения термодинамических свойств почвы и почвообразующей породы. Для оценки термодинамических свойств почв существуют характеристики энергии кристаллической решетки, свободной энергии Гиббса и энтропии минеральной части. Эти показатели наиболее полно отражают степень зрелости почвы, ее климаксное состояние.

Одной из фундаментальных работ в области изучения термодинамических и геохимических процессов в минералах является труд А.Е. Ферсмана (Ферсман, 1958). В ней он отмечал: «Под энергией решеток понимается количество энергии, которую необходимо затратить, чтобы разъединить ионы решетки и перенести их в бесконечность. Образование решетки из свободных ионов является процессом уменьшения свободной энергии системы, которая ведет к увеличению ее энтропии» (Ферсман, 1958: 105).

В.Р. Волобуев энергию кристаллической решетки определяет как: "Количество энергии, которую нужно затратить для разрушения одной грамм-молекулы кристаллического вещества до состояния газообразных одноатомных ионов, которые бесконечно отдалены друг от друга" (Волобуев, 1968: 89). Другая важная термодинамическая характеристика системы – свободная энергия Гиббса – определяет ту часть энергии, за счет которой при соответствующих условиях может осуществляться полезная работа (Забалуев, 2003). Энтропия – это функция состояния термодинамической системы, определяющая меру необратимого рассеивания энергии (Забалуев, 2003).

Данную проблему, но в разрезе необходимости изучения энергетических характеристик почв и почвообразующих пород, позднее исследовали многие отечественные авторы (Волобуев, 1959; Искандеров, 1974; Лабенец и др., 1974; Забалуев, 2003). Термодинамические характеристики почвообразующих пород и почв Крыма охарактеризованы в работах (Дорогокупец, Карпов, 1984; Ергина, 2012; Ергина, 2013; Єрґіна, 2013; Lisetskii et al., 2013).

## 2. Объекты и методы

Сравнительная характеристика черноземов Предкавказья и Крыма представляет интерес в силу достаточно явных различий в условиях формирования, и в то же время наличия многих общих черт в генезисе и свойствах этих почв.

Климат Западного Предкавказья определяется близостью Азовского и Черного морей на западе и высокими хребтами Кавказа на юге. Именно такое географическое положение обуславливает мягкую, малоснежную, с частыми оттепелями зиму, умеренно жаркое лето, значительную продолжительность безморозного периода, высокую сумму положительных температур (табл. 1). В то же время открытость с севера и северо-востока предопределяет проникновение холодных потоков воздуха с Восточно-Европейской равнины.

Именно поэтому северная часть Азово-Кубанской равнины – Приазовская наклонная равнина – отличается континентальностью климата: для нее характерна более холодная зима, меньшая продолжительность вегетационного периода, меньшая сумма активных температур. Влияние сухих воздушных масс астраханско-каспийских степей обуславливает невысокое годовое количество осадков – 500–700 мм.

**Таблица 1.** Климатические условия почвенных зон районов исследования (Панов, 2006; Позаченюк, 2009)

Геоморфологическая принадлежность, административный регион	Почвенные фации и провинции	Преобладающие почвы	ГТК*	Годовое количество осадков, мм	Эффективные осадки, мм <sup>†</sup>	Сумма t>10°C	Безморозный период, дни
Приазовская наклонная равнина, Ростовская область	Южно-Европейская теплая (теплая кратковременно промерзающих почв), Предкавказская	Черноземы миграционно-сегрегационные (обыкновенные карбонатные, североприазовские)	0,7	620	360	3300	160–180
Крымский полуостров, Республика Крым	Южно-Европейская теплая (теплая кратковременно промерзающих почв), Южно-Украинская	Черноземы текстурно-карбонатные (южные, южные карбонатные, южные мицелярно-карбонатные)	0,7	360–400	170–220	3280–3335	165–200
Крымский полуостров, Республика Крым	Южно-Европейская теплая (теплая кратковременно промерзающих почв), Южно-Украинская	Черноземы предгорные	0,9	450–500	180–240	3110–3160	165–200

В Ростовской области разрезы были заложены в 2012–2013 гг. на черноземах обыкновенных карбонатных (миграционно-сегрегационных (Шишов и др., 2004)), на залежном и целинном участках. Этот подтип чернозема составляет основу почвенного

\* ГТК =  $R \cdot 10 / \Sigma t$ ; где R сумма осадков в миллиметрах за период с температурами выше +10°C,  $\Sigma t$  – сумма температур в градусах °C за то же время.

† Количество усвоенных почвой осадков, соответствуют годовой сумме осадков за исключением выпавших в жаркий период (среднесуточная температура выше 20°).

покрова Приазовской наклонной равнины, простирающейся от Донецкого поднятия до берегов Азовского моря и реки Дон. В соответствии с «Классификацией и диагностикой почв СССР» относится к теплой кратковременно-промерзающей фации (Егоров и др., 1977). Почвы представлены преимущественно глинистыми, реже тяжелосуглинистыми разновидностями. Сформированы они, большей частью, на лессовидных глинах и суглинках, редко – на желто-бурых структурных глинах.

Верхняя часть профиля имеет темно-серую с бурым оттенком окраску, которая книзу постепенно светлеет и сменяется серо-бурым и бурым тоном. Мощность гумусовых горизонтов, чаще всего, 87–91 см, начало вскипания в карбонатных почвах – с поверхности, в некарбонатных – с 60–65 см. Карбонатная плесень начинается соответственно с 60 и 70 см, белоглазка появляется со 100–110 см. Гипс, в большинстве случаев, находится глубже 300 см, но встречается и на глубине 220–230 см (Безуглова, Хырхырова, 2008). Содержание гумуса в пахотном слое составляет 4,6–4,7 %, а общие запасы его в гумусовых горизонтах – 345–385 т/га. Количество валового азота 0,20–0,25 %, фосфора – 0,11–0,16 %, калия – 2,3 %. Содержание подвижной фосфорной кислоты, преимущественно, низкое и очень низкое, обменного калия – повышенное. Обеспеченность легкогидролизуемым азотом непостоянна: при неблагоприятных для микробиологических процессов гидротермических условиях количество усвояемых форм азота недостаточно для нормального развития сельскохозяйственных культур. Реакция почвенной среды в верхней части профиля слабощелочная (рН равно 8,0), в нижней – среднещелочная (рН – 8,0–8,5).

Основные черты климата Крымского полуострова обусловлены географическим положением, морским окружением и особенностями геологического и тектонического развития территории. Это определило формирование генетически разнородных регионов: равнинного Крыма и горного Крыма. Равнинный Крым, с господствующими в структуре почвенного покрова черноземами, характеризуется умеренным мягким климатом со значительным числом часов солнечного сияния, относительно мягкой зимой, жарким летом и дефицитом атмосферной влаги (табл. 1). Пространственная изменчивость температуры воздуха довольно высокая. Средняя температура воздуха в июле колеблется в пределах 20,0–22,1, в январе -2,3...+0,3°C. Количество осадков на побережьях северной и северо-западной части равнинного Крыма и большей части Керченского полуострова за год составляет менее 350 мм, 350–400 мм в Присивашье и в западной части равнинного Крыма, в центральной части возрастает до 400–450 мм.

Величина энергетических затрат на почвообразование, рассчитанная по формуле В.Р. Волобуева (Волобуев, 1959) и позволяющая в полной мере оценить вклад гидротермических факторов в процесс почвообразования, колеблется в пределах 980–1000 МДж/м<sup>2</sup>. В предгорьях Северного макросклона Крымских гор, средние температуры воздуха в июне изменяются в пределах 15,4–20,3, в январе – -0,5...+1,6°C количество осадков достигает 450–500 мм, энергетические затраты на почвообразование в предгорье достигают 1200 МДж/м<sup>2</sup> (Лисецкий, Ергина, 2010).

Исследуемые почвы расположены в Центральной части равнинного Крыма и в юго-восточной части Тарханкутского полуострова. Крымские черноземы в равнинной части сформированы в основном на лессовидных породах на красно-бурых плиоценовых глинах, сарматских и майкопских засоленных глинах, а также на продуктах выветривания известняков и конгломератах. В пределах предгорной части Крыма формируются предгорные черноземы, среди них преобладают карбонатные роды, сформированные на элювии и смешанных элювиально-делювиальных отложениях карбонатных пород и глинисто-галечниковых отложениях.

Черноземы южные (текстурно-карбонатные (Шишов и др., 2004)) чаще всего представлены малогумусными и слабогумусированными, средне и маломощными видами. Мощность гумусовых горизонтов (А+АВ) колеблется в пределах 48–70 см. Содержание гумуса составляет в среднем от 2,5 до 3,5 %. На их окраску значительно влияют свойства материнских пород. Белоглазка наблюдается на глубине 70–80 см, гипс появляется со 150–200 см. рН 6,8–8,0. Сумма поглощенных оснований 30–40 мг-экв/100 г. Для черноземов Крыма характерна высокая карбонатность (Половицкий, Гусев, 1987).

Черноземы южные мицелярно-карбонатные (миграционно-сегрегационные (Шишов и др., 2004)), отличаются наличием мицелярных форм карбонатов, которые проявляются по

всему профилю или даже с поверхности, белоглазка на глубине от 60 см, гипс со 150 см. Солевой профиль черноземов южных характеризуются незначительным содержанием легкорастворимых солей (Половицкий, Гусев, 1987).

Черноземы южные карбонатные, сформированные на плотных карбонатных породах, отличаются от рода на лессовидных и других мелкоземистых породах большей скелетностью и отсутствием в большинстве видов скоплений «белоглазки» и гипса.

Минералы в почвах, можно сравнивать между собой по разным признакам: по химическому составу, по дисперсности, по структуре кристаллических решеток, природе связей элементов в решетке. Наиболее объективной и важной характеристикой прочности минералов является энергия кристаллической решетки. По этому поводу Ф.Э. Ферсман писал: «Для меня целиком ясно, что законы выщелачивания... на первых шагах современной геохимии и почвообразования должны решаться путем энергетического анализа этих процессов» (Ферсман, 1958: 105).

Энергию кристаллической решетки и свободную энергию Гиббса можно рассчитать эмпирическими и полуэмпирическими формулами (Искандеров, 1974; Зуев, 2006). Для их использования необходимы количественные данные о составе минералов, но учитывая сложность определения минерального состава почв, В.Р. Волобуев предложил считать минеральную часть почвы суммой оксидов, а для расчетов энергии кристаллической решетки и свободной энергии Гиббса использовать данные валового химического состава минеральной части почвы (Волобуев, 1968). Именно с использованием этого методического приема нами велись дальнейшие расчеты. Значения энергии кристаллических решеток в оксидах приведены в таблицах, которые рассчитаны А.Е. Ферсманом (Ферсман, 1958). Константы свободной энергии размещены в термодинамических справочниках (Карапетьянц, Карапетьянц, 1968; Дорогокупец, Карпов, 1984).

Как правило, термодинамические характеристики относят к единице количества вещества (молю) и выражают в ккал/моль, или кДж/моль. Но очевидно, что для корректного сопоставления величин и для использования при расчетах данных валовых анализов все расчеты должны производиться в кДж/г. Расчеты проводились с использованием формул (1)-(3):

$$U_m = U/M, \quad (1)$$

$$G_m = G/M, \quad (2)$$

$$S_m = S/M, \quad (3)$$

где  $U_m$  – энергия кристаллической решетки (кДж/г);  $U$  – энергия кристаллической решетки (кДж/моль);  $M$  – мольный вес соединения г/моль;  $G_m$  – энергия Гиббса (кДж/г);  $G$  – энергия Гиббса (кДж/моль);  $S_m$  – энтропия (кДж/г);  $S$  – энтропия (кДж/моль).

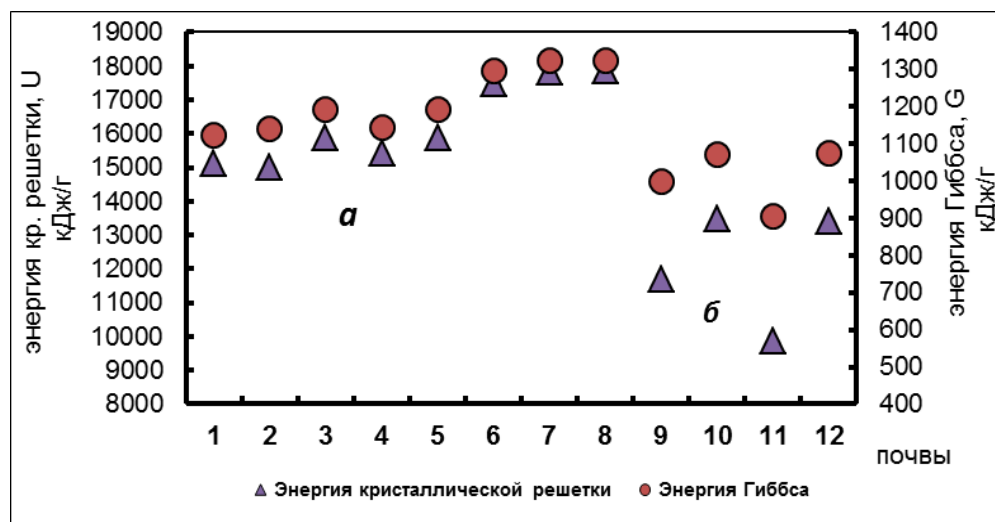
Энергетические и термодинамические характеристики рассчитывали по результатам валовых анализов с использованием данных, которые приведены в работах Н.Н. Дзенс-Литовской (Дзенс-Литовская, 1970), И.Я. Половицкого (Половицкий, Гусев, 1987) и авторских определений. Определение валового содержания тяжелых металлов проводили рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Спектроскан». Принцип метода основан на процессах возбуждения атомов вещества и возникновении флуоресцентных рентгеновских характеристических (вторичных) излучений под воздействием рентгеновского облучения (первичного излучения). Наличие характерных спектральных линий свидетельствует об элементном составе исследуемого образца. Интенсивность линий связана с уровнем содержания соответствующих элементов.

### 3. Результаты и обсуждение

Значения энергии кристаллической решетки ( $U_m$ ), рассчитанные с использованием формулы (1), в исследуемых черноземах изменяются в довольно широком диапазоне от 9948 до 17847 кДж/г; энергии Гиббса ( $G_m$  по формуле (2)) от 955 до 1325 кДж/г. Величина энтропии ( $S_m$  по формуле (3)) находится в пределах 51–66 кДж/г град. Эти результаты свидетельствуют о довольно высоких запасах энергии, и об изменчивости энергетических и термодинамических показателей. Эти значения свидетельствуют о довольно высоких запасах энергии, и об изменчивости энергетических и термодинамических показателей. Наибольшие значения энергии кристаллических решеток и энергии Гиббса присущи

черноземам Крымского полуострова – черноземам предгорным карбонатным, меньшие – черноземам южным. Черноземы Ростовской области по этим параметрам занимают промежуточное положение и наименьшими значениями характеризуются маломощные черноземы Крымского полуострова, сформированные на плотных известняках (табл. 2). Незначительные отличия в показателях термодинамического и энергетического состояния черноземов на залежных и целинных участках свидетельствует о достаточной консервативности проявления процессов преобразования минералов независимо от способа использования почв.

Графическая интерпретация значений энергии кристаллической решетки ( $U_m$ ) и свободной энергии Гиббса ( $G_m$ ) (табл. 2, рис. 1) позволяет выделить два поля в зоне графика.



**Рис. 1.** Энергия кристаллической решетки ( $U_m$ ) и энергия Гиббса для черноземов Крымского полуострова и Ростовской области. Цифрами на оси абсцисс обозначены почвы. Ростовская область: 1–2 – черноземы обыкновенные карбонатные; Крымский полуостров: 3 – чернозем южный на суглинках; 4 – чернозем южный на красно-бурых глинах; 5 – черноземы южные на красно-бурых глинах; 6 – черноземы южные на суглинках; 7, 8 – черноземы предгорные карбонатные; 9–12 – черноземы маломощные на известняках.

В поле (а) находятся почвы, в которых максимальные значения энергии решетки и свободной энергии Гиббса – это черноземы разных родов Крымского полуострова и Ростовской области, сформированные на рыхлых почвообразующих породах: различных по генезису суглинках, лессах, красно-бурых и желто-бурых глинах. В поле (б) расположились точки со значительно меньшими значениями энергии кристаллической решетки и свободной энергии Гиббса. Это черноземы, сформированные на плотных почвообразующих породах – карбонатах и конгломератах. Следовательно, увеличение энергии кристаллической решетки влечет за собой закономерное повышение свободной энергии Гиббса.

Сравнение энергии кристаллической решетки ( $U_m$ ) с отношением свободной энергии к энергии кристаллической решетки ( $G_m/U_m$ ) (табл. 2, рис. 2) позволяет сформулировать интересные закономерности. Точки на графике также условно располагаются в двух полях.

Точки в секторе (а) имеют большие значения энергии кристаллической решетки, но в них меньшая часть свободной энергии, которая может превращаться в работу. Очевидно, причины этого кроются в химическом и минералогическом составе почв. Это группа полнопрофильных зональных почв, сформированных на рыхлых почвообразующих породах. В таких почвах в ходе почвообразования высвобождается незначительная часть энергии, в связи, с чем процессы, на которые необходимо значительное количество энергии, например, выветривание, формирование гумусового горизонта, в том числе аккумулялирование гумуса, стагнируются (или замедляются). Наоборот, в почвах,

сформированных в Крыму на достаточно плотных породах и продуктах их выветривания (рис. 1, сектор (б)), несмотря, на более низкие значения энергии кристаллической решетки, высвобождается больше свободной энергии (Єргіна, 2013). Этот факт необходимо учитывать при разработке комплексов мероприятий с целью улучшения свойств почв, при их сельскохозяйственном использовании и рекультивации.

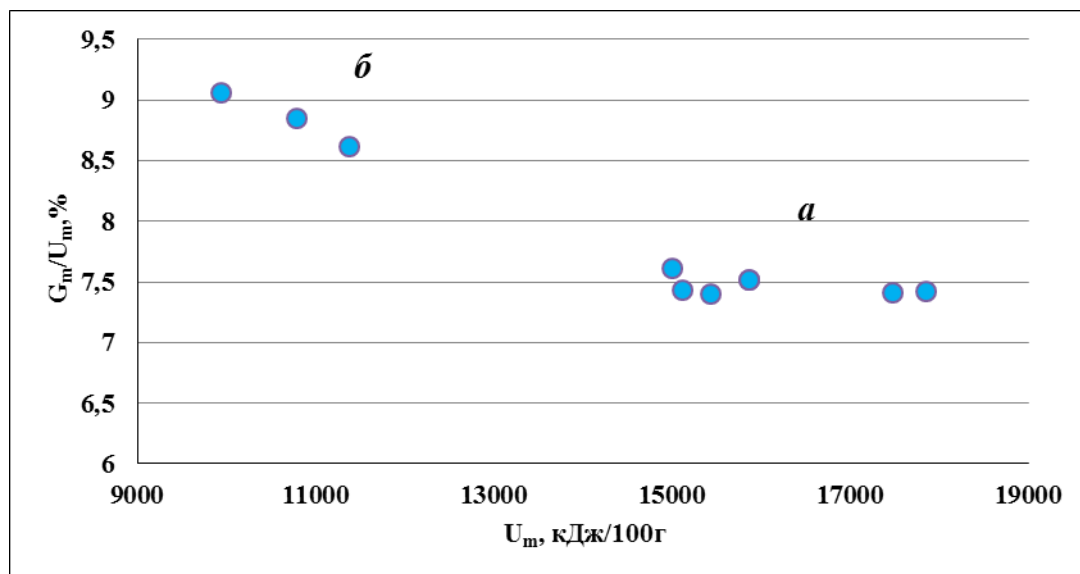
**Таблица 2.** Термодинамические характеристики черноземов Крымского полуострова и Ростовской области, (кДж/г)

Почвы	Энергия решетки, ( $U_m$ )	Энергия Гиббса, ( $G_m$ )	Энтропия ( $S_m$ )	$G_m/U_m$ , %	$u/U_m$ , %
Чернозем предгорный, Крым	17846,68	1324,88	66,36	7,42	15,20
Чернозем предгорный, Крым	17813,92	1324,88	66,36	7,44	13,20
Чернозем южный на суглинках, Крым	17475,40	1294,97	65,19	7,41	20,22
Чернозем южный на карбонатных суглинках, Крым	15868,82	1192,74	60,16	7,52	22,97
Чернозем южный на красно-бурых глинах, Крым	15868,82	1192,74	60,16	7,52	39,77
Чернозем южный на красно-бурых глинах, Крым	15432,05	1142,44	55,35	7,40	28,47
Чернозем обыкновенный карбонатный, Ростовская область	15117,09	1123,77	55,69	7,43	22,96
Чернозем обыкновенный карбонатный, Ростовская область	15004,17	1142,03	57,14	7,61	21,96
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	11373,77	980,11	50,86	8,62	52,90
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	10791,75	955,13	50,71	8,85	36,43
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	9947,59	901,42	48,61	9,06	39,40

$G/U$ , % – отношение свободной энергии к энергии кристаллической решетки

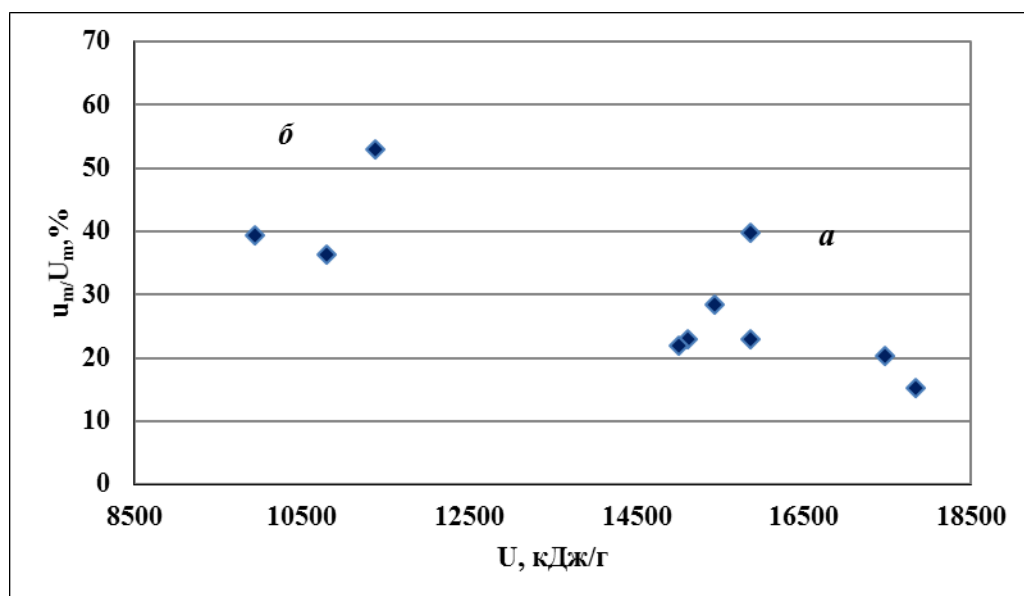
$u/U$ , % – отношение безкремнезёмной части энергии кристаллической решетки к общему значению энергии решетки

Как известно (Волобуев, 1968), изменения суммарной величины энергии кристаллической решетки ( $U_m$ ) в определенной степени находятся в прямой зависимости от суммарной доли энергии, которая приходится на кремнезем ( $u/U_m$ , %). Эту связь хорошо иллюстрируют данные, приведенные в табл. 2 и на рис. 3. Данные свидетельствуют, что максимальная энергия решетки, но низкая доля компонентов без кремнезема, присуща почвам, сформированным на рыхлых почвообразующих породах (рис. 3 (а)). Почвы с небольшими значениями энергии решетки имеют более высокую долю лишенной кремнезёма части (рис. 3. (б)), и, следовательно, обогащены новосформированными и остаточными минералами – это почвы на известняках.



**Рис. 2.** Доля свободной энергии в отношении к энергии кристаллической решетки ( $G_m / (U_m)$ ) и энергия решетки почв ( $U_m$ ).

Аналогичную закономерность при анализе термодинамических свойств полнопрофильных почв выявил В.Р. Волобуев, он отмечает: «Среди почв с малой энергией решетки наблюдались очень большие расхождения в составе новоформированных минералов: это почвы, которые богаты или карбонатом кальция, или полтораокислами» (Волобуев, 1968: 91). Иными словами, новообразованные в процессе почвообразования минералы имеют кристаллическую решетку со сниженной энергией связи, в сравнении с остаточными минералами, которые накапливаются в почвах, так как их решетка значительно устойчивее, и они медленнее разрушаются (Волобуев, 1968). Со временем, при достижении почвой стадии климакса, значения энергии кристаллической решетки увеличиваются, в почвах постепенно растет количество вторичных минералов, которые имеют более устойчивую кристаллическую решетку. В молодых почвах энергия решетки меньше, что дает возможность часть внешней энергии в почвенной системе использовать на процессы, которые обеспечивают формирование гумуса, почвенного профиля и др. (Ергина, 2013).



**Рис. 3.** Отношение энергии кристаллической решетки ( $U_m$ ) к доле без кремнезёмной части ( $u/U_m$ ).



Сегодня можно утверждать, что при почвообразовании происходят процессы накопления или синтеза минералов с повышенными значениями энергии кристаллической решетки. Таким образом, энергетические показатели, дают возможность определить генетические и эволюционные особенности почвообразующего процесса, его интенсивность и время почвообразования.

Этот тезис получает свое подтверждение при сравнении энергии кристаллической решетки минералов почвообразующих пород и сформированных на них почвах. По нашим данным четко проявляется закономерность: более высокие значения энергии кристаллической решетки минералов наблюдаются в генетических горизонтах почв, чем в почвообразующих породах (Ергина, 2013). Увеличивается величина свободной энергии Гиббса, а это свидетельствует, что возрастает высвобождение энергии, которая используется на процессы почвообразования, в том числе на усложнение системы, о чем свидетельствуют и более высокие значения энтропии в почвах, нежели в почвообразующих породах (Ергина, 2013).

В подавляющем большинстве исследуемых черноземов, вследствие относительно высоких значений энергии кристаллической решетки и низкой доли свободной энергии, которая может превращаться в работу, элементарные почвенные процессы будут мало интенсивными. Поэтому формирование или воспроизведение ресурсоформирующих свойств таких почв будет происходить относительно медленно. Следовательно, современное состояние исследуемых черноземов соответствует перманентной стадии онтогенеза почв (Кирильчук, 2014). К этой онтогенетической стадии относятся как почвы Ростовской области, так и почвы Крымского полуострова, сформированные на рыхлых почвообразующих породах – лессовидных суглинках и глинах.

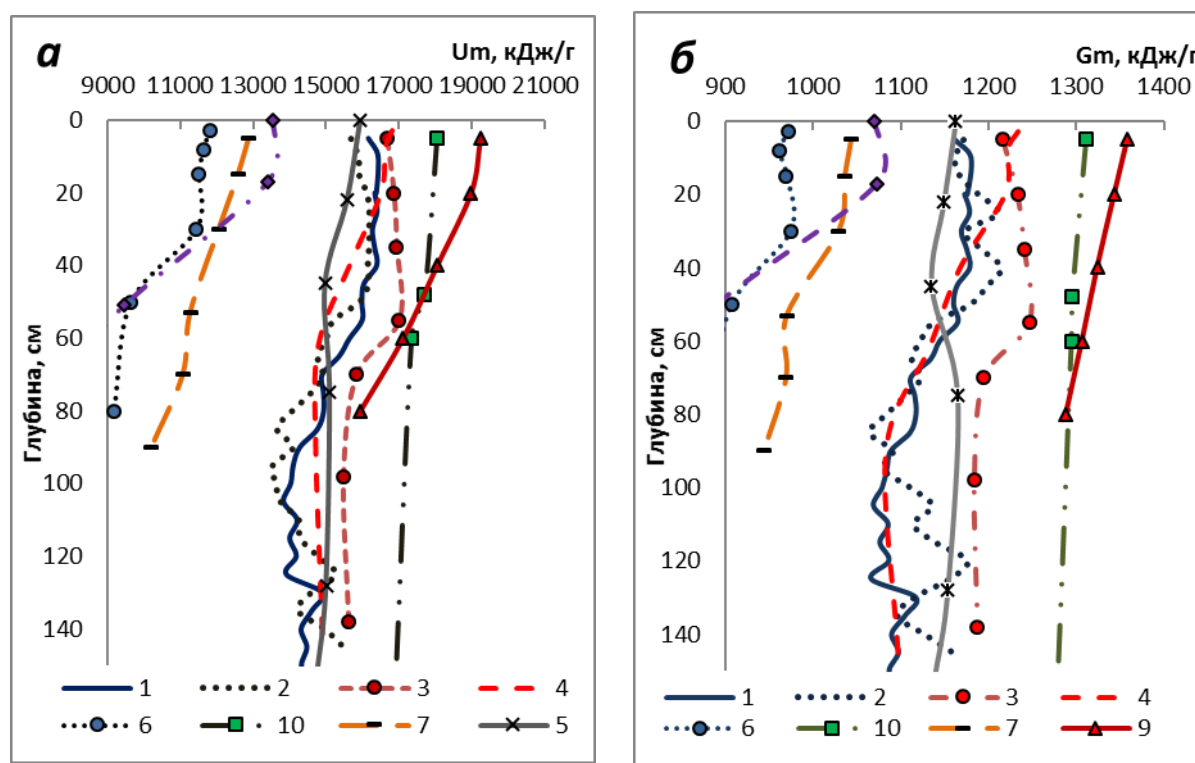
Относительно высокая доля свободной энергии Гиббса, которая может превращаться в работу, и низкие значения энергии кристаллической решетки присущи значительной части почв территории исследований. Это является основанием для того, чтобы утверждать, что в этих почвах элементарные почвенные процессы, требующие для их реализации большого количества энергии, развиваются более интенсивно. По аналогии мы считаем, что актуальное состояние этих почв соответствует перфектной стадии онтогенеза (Кирильчук, 2014). К этой группе относятся маломощные почвы Крымского полуострова, сформированные на плотных почвообразующих породах: известняках, конгломератах.

Дальнейший анализ энергетических и термодинамических характеристик черноземов (рис. 4) показал, что наблюдается четкая зависимость величин энергии кристаллической решетки и энергии Гиббса от свойств почвообразующих пород, на которых сформированы почвы. Например, значение термодинамических характеристик красно-бурых глин, которые являются почвообразующими породами для малогумусного чернозема южного, почти в 3 раза меньше, нежели в верхнем горизонте этой почвы. Более чем в 2 раза увеличиваются значения энергетических характеристик черноземов карбонатных, в сравнении с известняками, на которых они сформировались (Ергина, 2013). Поскольку почвообразующие породы имеют различную способность к почвообразованию, следовательно, и сформированные на них почвы изначально имели различный потенциал плодородия.

Вниз по профилю термодинамические характеристики полнопрофильных почв закономерно снижаются, максимальные изменения мы наблюдаем при сравнении термодинамических характеристик почв в верхнем слое и в почвообразующих породах. При этом минимальные величины энергии кристаллической решетки и энергии Гиббса характерны для маломощных черноземов, сформированных на плотных карбонатных породах. Энергия кристаллической решетки в них изменяется от 12882–10212 кДж/г в верхнем слое до 12882–10212 кДж/г в породе. Соответственно, изменяется и энергия Гиббса: от 1043–973 кДж/г в верхнем слое до 944,25–878,06 кДж/г – в породе. Черноземы, сформированные на рыхлых почвообразующих породах (суглинках, красно-бурых глинах) имеют высокие значения энергии кристаллической решетки и в большей степени изменяются с глубиной: в интервале от 18026 в верхней части профиля до 14604 кДж/г – в породе.

Для сравнения параметров термодинамических и энергетических характеристик почвообразующих пород и почв использовали коэффициенты увеличения энергии кристаллической решетки ( $K_{\text{экр}}$ ), свободной энергии Гиббса ( $K_{\text{сег}}$ ) и энтропии ( $K_{\text{э}}$ ), которые рассчитываются как отношения энергии кристаллической решетки, свободной энергии

Гиббса и энтропии в гумусовом слое почв (А+АВ) к соответствующим значениям в почвообразующей породе. Найденные коэффициенты показали, что перманентной стадии онтогенеза присущи значения  $K_{\text{экp}}$  от 1,05 до 1,22;  $K_{\text{сег}}$  – от 1,02 до 1,11 и  $K_{\text{э}}$  – от 0,99 до 1,07 (табл. 3).



**Рис. 4.** Изменения энергии кристаллической решетки ( $U_m$ ) – (а) и свободной энергии Гиббса ( $G_m$ ) – (б) по профилю в черноземах. Цифрами обозначены почвы. Ростовская область: 1–2 – черноземы обыкновенные карбонатные; Крымский полуостров: 3 – чернозем южный на суглинках; 4–5 – черноземы южные на красно-бурых глинах; 6–8 – черноземы маломощные на известняках; 9 – черноземы предгорные карбонатные; 10 – черноземы южные на суглинках

**Таблица 3.** Коэффициенты увеличения энергии кристаллической решетки ( $K_{\text{экp}}$ ), свободной энергии Гиббса ( $K_{\text{сег}}$ ) и энтропии ( $K_{\text{э}}$ )

Почва	$K_{\text{экp}}$	$K_{\text{сег}}$	$K_{\text{э}}$
Чернозем южный на суглинках, Крым	1,05	1,02	0,99
Чернозем обыкновенный карбонатный, Ростовская обл.	1,07	1,02	1,00
Чернозем обыкновенный карбонатный, Ростовская обл.	1,08	1,04	1,03
Чернозем южный на красно-бурых глинах, Крым	1,09	1,09	1,09
Чернозем южный на карбонатных суглинках, Крым	1,15	1,09	1,05
Чернозем предгорный карбонатный, Крым	1,15	1,03	0,98
Чернозем южный на красно-бурых глинах, Крым	1,22	1,11	1,07
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	1,53	1,23	1,12
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	1,65	1,25	1,13
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	1,85	1,34	1,18
Чернозем карбонатный на известняках, Крым	2,13	1,44	1,18

Значимых зависимостей между содержанием гумуса и термодинамическими характеристиками черноземов нами не выявлено, но В.А. Ковда отмечал, что потенциальное плодородие почв обратно пропорционально запасу их внутренней энергии, которая в свою очередь унаследована от материнской породы по (Ковда, 1973).

На наш взгляд, справедливо и утверждение М.А. Глазовской (Глазовская, 1981) о том, что запасы энергии в гумусе разных типов почв не пропорциональны затратам энергии на почвообразование. Очевидно, часть внешней энергии, которая попала в почвы, аккумулируется не в гумусе, и не в живом веществе, а в кристаллических решетках вторичных минералов, которые формируются в почвах.

#### 4. Заключение

Наиболее высокими значениями термодинамических параметров характеризуются почвы Крымского полуострова – черноземы предгорные карбонатные и черноземы южные равнинных территорий. Черноземы обыкновенные карбонатные Ростовской области по этим параметрам занимают промежуточное положение и наименьшими значениями указанных показателей характеризуются маломощные черноземы южные карбонатные Крымского полуострова, сформированные на плотных известняках. Таким образом, группа полнопрофильных зональных черноземов, сформированных на рыхлых почвообразующих породах, отличается тем, что на современном этапе почвообразования в них высвобождается незначительное количество свободной энергии, способной превращаться в работу, в связи с чем процессы, на реализацию которых необходимо значительное количество энергии, например, выветривание, формирование гумусового горизонта, в том числе аккумуляция гумуса, физико-химические процессы, стагнируются.

Напротив, в почвах, сформированных в Крыму на достаточно плотных породах и продуктах их выветривания, несмотря на относительно низкие значения энергии кристаллической решетки, высвобождается больше свободной энергии и, следовательно, процессы почвообразования протекают более интенсивно.

Современное состояние черноземов Ростовской области и Крымского полуострова, сформированных на рыхлых почвообразующих породах – лессовидных суглинках и глинах, соответствует перманентной стадии онтогенеза почв. Маломощные черноземы, сформированные на известняках, находятся в перфектной стадии развития почв.

#### 5. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Крым в рамках научного проекта № 15-45-01022 р\_юг\_а), а также гранта РФФИ № 16-04-00592.

#### Литература

- Безуглова, Хырхырова, 2008 – Безуглова О.С., Хырхырова М.М. Почвы Ростовской области. Учебное пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2008. 352 с.
- Вильямс, 1947 – Вильямс В.Р. Почвоведение. Земледелие с основами почвоведения. М.: Сельхозгиз, 1947. 342 с.
- Волобуев, 1959 – Волобуев В.Р. Энергетика почвообразования // Изв. АН СССР Серия биологическая, 1959, №1. С. 45–54.
- Волобуев, 1968 – Волобуев В.Р. Опыт расчета энергии кристаллической решетки почвенных минералов // Почвоведение, 1968, № 4, С. 89–93.
- Глазовская, 1981 – Глазовская М.А. Общее почвоведение и география почв: учебник, М.: Высшая школа, 1981. 400 с.
- Дзенс-Литовская, 1970 – Дзенс-Литовская Н.Н. Почвы и растительность степного Крыма, Л.: Наука, 1970. 157 с.
- Дорогокупец, Карпов, 1984 – Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий, Новосибирск: Наука, 1984. 184 с.
- Егоров и др., 1977 – Егоров В.В., Фридланд В.М., Иванова Е.Н. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.

Ергина, 2012 – Ергина Е.И. Динамика термодинамических свойств и запасов энергии в гумусе почв Крымского полуострова // *Геополітика і екогеодинаміка регіонів*, 2012, Том 8, Вип. 1–2, С. 62–72.

Ергина, 2013 – 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>

Ерґіна, 2013 – Ерґіна О.І. Енергетичні та термодинамічні характеристики ґрунтів і ґрунтоутворювальних субстратів Кримського півострова // *Вісник Львівського університету. Серія географічна*, 2013, Вип. 41, С. 132–139.

Забалуев, 2003 – Забалуев В.О. Энергетичні і термодинамічні характеристики гірських порід як показника їх здатності до ґрунтоутворення // *Екологія і природокористування*, 2003, Вип. 6, С. 92–95.

Зуев, 2006 – Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов. СПб., 2006. 325 с.

Искандеров, 1974 – Искандеров И.Ш. Энергия кристаллической решетки и свободная энергия минеральной части почв // *Почвоведение*, 1974, № 4, С. 147–149.

Карапетьянц, Карапетьянц, 1968 – Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Изд-во Химия, 1968. 470 с.

Кирильчук, 2014 – Кирильчук А.А. Онтогенез и география рендзин западного региона Украины, Автореферат дис. ... доктора географ. наук. Львов, 2014. 40 с.

Ковда, 1973 – Ковда В.А. Основы учения о почвах. М.: Наука, 1973. Кн. 1, 345 с.

Лабенец и др., 1974 – Лабенец Е.М., Горбунов Н.И., Щурина Г.Н. Прогноз изменений свойств почв и разрушения минералов под влиянием воды и растворов // *Почвоведение*, 1974, №4, С. 130–146.

Лисецкий, Ергина, 2010 – Лисецкий Ф.Н., Ергина Е.И. Развитие почв Крымского полуострова в позднем голоцене // *Почвоведение*, 2010, № 6, С. 643–657.

Панов, 2006 – Панов В.Д., Лурье П.М., Ларионов Ю.А. Климат Ростовской области: вчера, сегодня, завтра. Ростов-на-Дону, 2006. 487 с.

Позаченюк, 2009 – Современные ландшафты Крыма и сопредельных акваторий: монография // научный редактор Е.А. Позаченюк, Симферополь: Бизнес-Информ, 2009. 672 с.

Половицкий, Гусев, 1987 – Половицкий И.Я., Гусев П.Г. Почвы Крыма и повышение их плодородия. Симферополь: Таврия, 1987. 152 с.

Тихоненко и др., 2005 – Тихоненко Д.Г., Горін М.О., Лактіонов М.І. Ґрунтознавство: Підручник / за ред. Д.Г. Тихоненка, К.: Вища освіта, 2005. 703 с.

Таргульян, 1982 – Таргульян В.О. Развитие почв во времени / Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1982. С. 108–113.

Ферсман, 1958 – Ферсман А.Е. Избранные труды. М.: Изд. АН СССР, 1958. Т. IV, С. 105–123.

Шишов и др., 2004 – Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. (2004). Классификация и диагностика почв России, Смоленск: Ойкумена, 342 с.

Шоба и др., 1999 – Шоба С.А., Герасимова М.И., Таргульян В.О., Урусевская И.С., Алябина И.О., Макеев А.О. Почвообразующий потенциал природных факторов. / Генезис, география и экология почв. Сб. науч. труд. Междунар. конф. Львов, 1999. С. 90–92.

Lisetskii et al., 2013 – Lisetskii F.N., Stolba V.F., Ergina E.I., Rodionova M.E., Terekhin E.A. (2013). Post-agrogenic evolution of soils in ancient Greek land use areas in the Herakleian Peninsula, southwestern Crimea. *The Holocene*, 23(4), pp. 504–514.

## References

Bezuglova, Khyrkhyrova, 2008 – Bezuglova O.S., Khyrkhyrova M.M. (2008). Pochvy Rostovskoi oblasti [The soils of the Rostov area: the manual]. Uchebnoe posobie. Rostov-na-Donu: Izd-vo YuFU. 352 s.

Vil'yams, 1947 – Vil'yams V.R. (1947). Pochvovedenie. Zemledelie s osnovami pochvovedeniya [Soil science. Agriculture with the basics of soil science]. M.: Sel'khozgiz, 342 s.

**Volobuev, 1959** – *Volobuev V.R.* (1959). Energetika pochvoobrazovaniya [Energetics of pedogenesis]. *Izv. AN SSSR*, №1, Seriya biologicheskaya, S. 45–54.

**Volobuev, 1968** – *Volobuev V.R.* (1968). Opyt rascheta energii kristallicheskoj reshetki pochvennykh mineralov [Experience the calculation of the crystal lattice energy of soil minerals]. *Pochvovedenie*, № 4, S. 89–93.

**Glazovskaya, 1981** – *Glazovskaya M.A.* (1981). Obshchee pochvovedenie i geografiya pochv [General Soil Science and Soil Geography: textbook]: uchebnik. M.: Vysshaya shkola, 400 s.

**Dzens-Litovskaya, 1970** – *Dzens-Litovskaya N.N.* (1970). Pochvy i rastitel'nost' stepnogo Kryma [Soils and vegetation of the steppe Crimea]. L.: Nauka, 157 s.

**Dorogokupets, Karpov, 1984** – *Dorogokupets P.I., Karpov I.K.* (1984). Termodinamika mineralov i mineral'nykh ravnovesii [Thermodynamics of minerals and mineral equilibria]. Novosibirsk: Nauka, 184 s.

**Egorov i dr., 1977** – *Egorov V.V., Fridland V.M., Ivanova E.N.* (1977). Klassifikatsiya i diagnostika pochv SSSR [Classification and diagnosis of Soviet soil]. M.: Kolos, 223 s.

**Ergina, 2012** – *Ergina E.I.* (2012). Dinamika termodinamicheskikh svoystv i zapasov energii v gumuse pochv Krymskogo poluostrova [Dynamics and thermodynamic properties of energy reserves in the Crimean peninsula humus soils]. *Geopolitika i ekogeodinamika regioniv*, Tom 8, Vip. 1–2, S. 62–72.

**Ergina, 2013** – *Ergina E.I.* (2013). Termodinamicheskie svoystva i energetika gumusa raznovozrastnykh pochv Krymskogo poluostrova [Thermodynamic properties and energy uneven soil humus Crimea]. *Zhivye i biokosnye sistemy*, № 3, URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-3/article-5>

**Ergina, 2013** – *Ergina O.I.* (2013). Energetichni ta termodinamichni kharakteristiki rruntiv i rruntoutvoryuval'nykh substrativ Krims'kogo pivostrova [Energy and thermodynamic properties of soils and soil substrates of Crimean Peninsula]. *Visnik L'viv'skogo universitetu. Seriya geografichna*, Vip. 41, S. 132–139.

**Zabaluev, 2003** – *Zabaluev V.O.* (2003). Energetichni i termodinamichni kharakteristiki girs'kikh porid yak pokaznika ikh zdatnosti do rruntoutvorenniya [Energy and thermodynamic properties of rocks as an indicator of their ability to soil]. *Ekologiya i prirodozoristuvannya*, Vip. 6, S. 92–95.

**Zuev, 2006** – *Zuev V.V., Potselueva L.N., Goncharov Yu.D.* (2006). Kristalloenergetika kak osnova otsenki svoystv tverdotel'nykh materialov [Crystal energy as a basis for evaluation of properties of solid materials]. SPb., 325 s.

**Iskanderov, 1974** – *Iskanderov I.Sh.* (1974). Energiya kristallicheskoj reshetki i svobodnaya energiya mineral'noi chasti pochv [Lattice energy and the free energy of the mineral soil]. *Pochvovedenie*, № 4, S. 147–149.

**Karapet'yants, Karapet'yants, 1968** – *Karapet'yants M.Kh., Karapet'yants M.L.* (1968). Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv [Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances]. M.: Izd-vo Khimiya, 470 s.

**Kiril'chuk, 2014** – *Kiril'chuk A.A.* (2014). Ontogenez i geografiya rendzin zapadnogo regiona Ukrainy [Ontogenesis and geography Redziny western region of Ukraine]. Avtoreferat dis. ... doktora geograf. nauk. L'vov, 40 s.

**Kovda, 1973** – *Kovda V.A.* (1973). Osnovy ucheniya o pochvakh [Fundamentals of Soil teachings]. M.: Nauka, Kn. 1, 345 s.

**Labenets i dr., 1974** – *Labenets E.M., Gorbunov N.I., Shchurina G.N.* (1974). Prognoz izmenenii svoystv pochv i razrusheniya mineralov pod vliyaniem vody i rastvorov [Forecast changes in soil properties and destruction of minerals under the influence of water and solutions]. *Pochvovedenie*, №4, S. 130–146.

**Lisetskii, Ergina, 2010** – *Lisetskii F.N., Ergina E.I.* (2010). Razvitie pochv Krymskogo poluostrova v pozdnem golotsene [Development of the Crimean peninsula soils in the Late Holocene]. *Pochvovedenie*, № 6, S. 643–657.

**Panov, 2006** – *Panov V.D., Lur'e P.M., Larionov Yu.A.* (2006). Klimat Rostovskoi oblasti: vchera, segodnya, zavtra [The climate of the Rostov region: yesterday, today and tomorrow]. Rostov-na-Donu, 487 s.

**Pozachenyuk, 2009** – (2009). *Sovremennye landshafty Kryma i sopredel'nykh akvatorii* [Modern landscapes of the Crimea and adjacent waters]. / Scientific editor E.A. Pozachenyuk, Simferopol': Biznes-Inform, 672 s.

**Polovitskii, Gusev, 1987** – *Polovitskii I.Ya., Gusev P.G.* (1987). *Pochvy Kryma i povyshenie ikh plodorodiy* [Soils of the Crimea and the increase of their fertility]. Simferopol': Tavriya, 152 s.

**Tikhonenko i dr., 2005** – *Tikhonenko D.G., Gorin M.O., Laktionov M.I.* (2005). *Gruntoznavstvo: Pidruchnik* [Soil science] / za red. D.G. Tikhonenka. K.: Vishcha osvita, 703 s.

**Targul'yan, 1982** – *Targul'yan V.O.* (1982). *Razvitie pochv vo vremeni* [Evolution of soil in time] // *Problemy pochvovedeniya*, M.: Nauka, S. 108–113.

**Fersman, 1958** – *Fersman A.E.* (1958). *Izbrannye trudy* [Selected works]. M.: Izd. AN SSSR, T. IV, S. 105–123.

**Shishov i dr., 2004** – *Shishov L.L., Tonkonogov V.D., Lebedeva I.I., Gerasimova M.I.* (2004). *Klassifikatsiya i diagnostika pochv Rossii* [Classification and diagnosis of Russian soil]. Smolensk: Oikumena, 342 s.

**Shoba i dr., 1999** – *Shoba S.A., Gerasimova M.I., Targul'yan V.O., Urusevskaya I.S., Alyabina I.O., Makeev A.O.* (1999). *Pochvoobrazuyushchii potentsial prirodnykh faktorov* [The soil-forming potential of natural factors]. *Genezis, geografiya i ekologiya pochv*. Sb. nauch. trud. Mezhdunar. konf. L'vov, S. 90–92.

**Lisetskii et al., 2013** – *Lisetskii F.N., Stolba V.F., Ergina E.I., Rodionova M.E., Terekhin EA.* (2013). *Post-agrogenic evolution of soils in ancient Greek land use areas in the Herakleian Peninsula, southwestern Crimea. The Holocene*, 23(4), pp 504–514.

УДК 631.481:536.7:550.4.01 (470)

## **Энергетическая и термодинамическая характеристика черноземов Северного Приазовья и Крыма**

Елена Ивановна Ергина <sup>a, \*</sup>, Ольга Степановна Безуглова <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Крыма, Симферополь, Российская Федерация

<sup>b</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация

**Аннотация.** Рассмотрены основные термодинамические и энергетические характеристики черноземов и почвообразующих пород Приазовья и Крымского полуострова, которые, свидетельствуют о единстве их генетического развития при условии образования на сходных породах. Энергетические и термодинамические характеристики черноземов и материнских пород были рассчитаны по результатам валового химического состава минеральной части почвы с использованием литературных и собственных экспериментальных данных. Определение содержания химических элементов было проведено с помощью рентгеновской флуоресценции. Значения энергии кристаллической решетки в исследуемых черноземах изменяются в довольно широком диапазоне от 9948 до 17847 кДж/г; энергии Гиббса – от 955 до 1325 кДж/г. Величина энтропии находится в пределах 51–66 кДж/г град. Эти значения свидетельствуют о довольно высоких запасах энергии, и достаточно высокой вариабельности энергетических и термодинамических показателей. Наибольшие значения энергии кристаллических решеток и энергии Гиббса присущи черноземам Крымского полуострова – черноземам предгорным карбонатным, меньшие – черноземам южным. Черноземы Ростовской области по этим параметрам занимают промежуточное положение и наименьшими значениями характеризуются маломощные черноземы Крымского полуострова, сформированные на плотных

\* Корреспондирующий автор

Адреса электронной почты: [ergina65@mail.ru](mailto:ergina65@mail.ru) (Е.И. Ергина), [lola314@mail.ru](mailto:lola314@mail.ru) (О.С. Безуглова)

известняках. С термодинамических позиций обосновано утверждение, что стадии онтогенеза почв напрямую зависят от термодинамических и энергетических свойств почвообразующих пород. Наиболее высокими значениями термодинамических параметров характеризуются почвы Крымского полуострова – черноземы предгорные карбонатные и черноземы южные равнинных территорий. Черноземы обыкновенные карбонатные Ростовской области по этим параметрам занимают промежуточное положение. Наименьшие значения указанных показателей характерны для маломощных черноземов южных карбонатных Крыма.

**Ключевые слова:** энергия кристаллической решетки, свободная энергия Гиббса, энтропия, черноземы, Крым, Ростовская область.