

ГУМУСОВИЙ СТАН ҐРУНТУ

УДК 631.417; 631.418

І. І. Назаренко, М. А. Бербець, В. Р. Черлінка

СТАДІЇ АВТОКАТАЛІЗУ ПРОЦЕСУ ТРАНСФОРМАЦІЇ РОСЛИННИХ РЕШТОК

Чернівецький національний університет

Досліджено кінетику трансформації рослинних решток на першому етапі утворення ґрунтового гумусу. Показано, що їх трансформація відбувається найвірогідніше за автокаталітичними реакціями зі ступенем автокаталізу, що відрізняється від одиниці. Це відповідає умовам бореального та суббореального поясів.

Ключові слова: автокаталіз, гумус, кінетика, рослинні рештки, ступінь, трансформація, рівняння.

I. I. Nazarenko, M. A. Berbets', V. R. Cherlinka

Chernovtsi National University

STAGES OF THE AUTOCATALYSIS OF THE PLANT RESIDUES TRANSFORMATION PROCESS

In the present article the research of the kinetics of the plant residues transformation on the first stage of the soil humus formation is presented. It was shown, that the most plausible transformation happens during autocatalytic reactions with the degree of the autocatalysis not equal to one. What actually satisfy to conditions of the boreal and subboreal zones.

Keywords: autocatalysis, humus, kinetics, plant residues, level of transformation, equations.

Відомо, що біосфера Землі є системою, яка саморегулюється. Завдяки регульованому гомеостазу забезпечується певний уміст органічної речовини та різних елементів у ґрунті. Гумусові речовини досить стійкі до мікробіологічних діянь, що обумовлено їх край невпорядкованою структурою і, як наслідок цього, – максимумом ентропії цих сполук. Він постійно збільшується завдяки гуміфікації. Усебічний вплив гумусоутворення і гумусу на метаболізм ґрунту та його родючість є загально визнаним. В. В. Пономарьова, зокрема, відмічає, що гумус, гумусові профілі і ґрунтоутворення взагалі слід розглядати як біогеохімічні форми пристосування рослин до найбільш продуктивного використання природного середовища проживання (Пономарева, Плотникова, 1980). В агрокультурі гумус набуває додаткових специфічних функцій – поглинання надлишку агрохімікатів, детоксиканту пестицидів тощо. Органічну речовину ґрунту слід оцінювати як незамінний засіб покращання його фізичного стану, а не як джерело живлення рослин, наприклад у вигляді мінеральних добрив (Разложение и минерализация ..., 2001).

Відомо також, що в гумусосфері нашої планети зосереджені одні з найбільших запасів енергії, які витрачаються в потрібний час, у потрібній кількості і в потрібному місці. Тому зрозуміла та увага, що надається вивченню питання стосовно утворення ґрунтового гумусу, особливо на першому етапі, коли рослинні рештки транс-

© Назаренко І. І., Бербець М. А., Черлінка В. Р., 2006

формуються в гумусоподібні речовини та продукти мінералізації впродовж одного вегетаційного періоду.

Гумусові речовини ґрунту відносять до дисипативних структур, для існування яких є необхідним усталений обмін енергією та речовиною. Цим пояснюється необхідність постійного притоку органіки незалежно від умісту гумусу в ґрунті для підтримання відповідного рівня стабілізації самого гумусу та його структури.

Існує думка, що процес гуміфікації здійснюється за принципом відбору термодинамічно стійких структур (Орлов, 1990, 1992), хоча кількість і склад гумусу ґрунтів зонального ряду значним чином визначається умовами його закріплення у профілі (Ганжара, 1997).

Спряженим до процесу гуміфікації є одночасна мінералізація рослинних решток, за якої відбувається фізична деструкція частинок, ферментне розщеплення сполук, мінералізація низькомолекулярних продуктів мікроорганізмами. Надходження рослинного матеріалу сприяє збільшенню біомаси гетеротрофних мікроорганізмів, які забезпечують каталіз біохімічних реакцій його розкладу і мінералізації та синтезу специфічних органічних сполук ґрунту. Природно, що не вдається описати динаміку такої складної системи однією математичною моделлю, яка б охоплювала і гуміфікацію, і мінералізацію рослинних решток одночасно. Разом з тим у роботі «О кинетике процесса гумификации» (Ионенко и др., 1986) зроблена спроба дослідити кінетику трансформації рослинних решток на першому етапі утворення гумусоподібних речовин і продуктів мінералізації, де, імовірно, трансформується перша та друга фракції рослинної біомаси, представлені швидко- і середньорозкладаваними сполуками (Разложение и минерализация ..., 2001).

ОБ'ЄКТ, МЕТА, МЕТОДИ ТА УМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктом дослідження є процес трансформації рослинних решток на першому етапі утворення ґрунтового гумусу, коли рослинні рештки перетворюються в гумусоподібні речовини та продукти мінералізації впродовж одного вегетаційного періоду.

Метою досліджень – представити перебіг даного процесу реакціями автокаталізу з його ступенем, відмінним від одиниці, навести відповідні їм математичні моделі й установити особливості перебігу даного процесу.

Методи дослідження – кінетичний із застосуванням основного постулата хімічної кінетики до автокаталітичних хімічних реакцій, розв'язок диференціальних рівнянь із змінними, що розділяються, наближений розв'язок трансцендентних рівнянь.

Умови досліджень. Трансформація рослинних решток досліджується в ґрунтах, різних за типом, підтипом, родом та видом в умовах бореального та суббореального поясів.

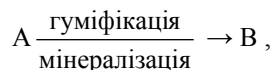
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У роботах Д. С. Орлова (1990, 1992) процес трансформації рослинних решток розглядається як перебіг умовної хімічної реакції за схемою



де $A, B, C \dots$ – вихідні речовини, що утворюють гумус; ГР – гумусові речовини; ПМ – продукти мінералізації рослинних решток.

Автори роботи «О кинетике процесса гумификации» (Ионенко и др., 1986) пропонують ще більш узагальнену схему перебігу цього хімічного перетворення



де A – вихідні речовини; B – продукти гуміфікації і мінералізації.

Вони ж пропонують користуватися параметром γ – ступенем трансформації рослинних решток

$$\gamma = \frac{m_t}{m_0} ,$$

де m_0 – вихідна маса вихідних речовин; m_t – маса вихідних речовин, що набула трансформації до моменту часу t .

Виходячи з основного постулату хімічної кінетики та з припущення, що даний процес підкоряється законамірностям мономолекулярної хімічної реакції першого порядку, можна записати наступне диференціальне рівняння

$$\frac{d\gamma}{dt} = k(1-\gamma), \quad (1)$$

де k – константа швидкості процесу. Розв’язок його суперечить спостереженням, що мають місце в нативному ґрунті, оскільки залежність швидкості трансформації решток $d\gamma/dt$ від часу t є спадною експонентою. Тому Іоненко та ін. (1986) роблять слушний висновок, що досліджуваний процес повинен підпорядковуватися перебігу автокаталітичної реакції першого порядку. Зазначимо, що явище автокаталізу дуже поширене в біологічних, біокосних та біогенних системах. Воно полягає в тому, що продукти реакції каталізують своє власне утворення. Так, зокрема, реакції за участю ферментів частіше є автокаталітичними. Завдяки стадіям автокаталізу в системах можуть виникати позитивні і негативні зворотні зв’язки, що обумовлює, у свою чергу, або встановлення стаціонарного стану, або коливального режиму концентрацій реагуючих компонентів.

Щоб у досліджуваному процесі трансформації рослинних решток відбити наявність стадії автокаталізу, слід у диференціальне рівняння (1) швидкості трансформації решток ввести ступінь γ (Іоненко и др., 1986):

$$\frac{d\gamma}{dt} = k\gamma(1-\gamma), \quad (2)$$

Розв’язавши рівняння (2) стандартними прийомами, можна одержати в явному вигляді залежність швидкості перебігу даного процесу від часу t :

$$v = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{k \exp k(\tau_{1/2} - t)}{(1 + \exp k(\tau_{1/2} - t))^2}, \quad (3)$$

Чисельний розрахунок залежності $v-t$ згідно з рівнянням (3) із використанням результатів роботи «Разложение некоторых органических материалов ...» (Макаров и др., 1962) за кінетичними даними динаміки розкладу люпину, заораного у фазі цвітіння:

$$k = 0,2 \text{ дня}^{-1}, \tau_{1/2} = 20 \text{ днів}, t_n = 40 \text{ днів},$$

де $\tau_{1/2}$ – період напіврозкладу вихідної маси рослинних решток; t_n – повний час їх трансформації за один вегетаційний період, наведений у табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунку швидкості трансформації рослинних решток із реакцією автокаталізу ступіня 1,0

t, дні	Ступінь трансформації, γ	$v = \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2$, дні ⁻¹	t, дні	Ступінь трансформації, γ	$v = \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2$, дні ⁻¹
1	0,022	0,400	22	0,599	4,805
2	0,027	0,518	24	0,690	4,278
4	0,039	0,753	26	0,769	3,558
6	0,057	1,081	28	0,832	2,795
8	0,083	1,525	30	0,881	2,099
10	0,119	2,099	32	0,917	1,525
12	0,168	2,795	34	0,943	1,081
14	0,231	3,558	–	–	–
16	0,310	4,278	36	0,961	0,753
18	0,401	4,805	38	0,973	0,518
20	0,500	5,000	40	0,982	0,353

Результати вказаного розрахунку свідчать про те, що крива в координатах $v-t$ згідно з рівнянням (3) є строго симетричною (гауссіаною). Максимальна швидкість досліджуваного процесу буде спостерігатися в середині вегетаційного періоду, коли мають місце високі температури, достатня кількість опадів й активність біоти ґрунту також висока. Усе це узгоджується із спостереженнями в природі.

Однак на першому етапі утворення ґрунтового гумусу в умовах бореального та суббореального поясів важко очікувати ідеальної гауссової залежності швидкості трансформації решток від часу їх перетворення у відповідності з автокаталізом першого ступеня. Це може бути зумовлене мінливістю кліматичних показів, значення яких бувають немаксимальними якраз у середині вегетаційного періоду, що обумовить, у свою чергу, зміщення максимуму швидкості трансформації від вказаної середини. До того ж трансформація рослинних решток на тих чи інших етапах вегетаційного періоду може відбуватися за різними механізмами автокаталізу, у тому числі і з дробовими значеннями його ступеня. Останні безпосередньо вказують на складність механізму перебігу трансформації рослинних решток у гумусоподібні речовини та продукти мінералізації. І це так тому, що органічна речовина, яка надходить у ґрунт з рослинними рештками, являє собою гетерогенну систему різних фракцій, що відрізняються одна від одної за часом розкладу та швидкістю колообігу біогенних елементів. Так, за даними роботи «Разложение и минерализация ...» (2001), біологічно сформована частина вуглецю та азоту біомаси кукурудзи має швидко-, середньо- і повільнорозкладавані сполуки, які разом з їх аналогами в ґрунті утворюють різні за рухливістю фракції. Перша з них мінералізується протягом декількох годин або кількох діб, оскільки представлена низькомолекулярними речовинами. Друга фракція, імовірно, представлена біомасою певних мікроорганізмів, які споживають легкодоступну частину целюлози, протеїдів тощо і вона мінералізується впродовж перших 16–32 днів. Третя фракція найбільш стійка, через те що сформована з полісахаридів і поліпептидів рослинних решток, що зв'язані з лігніном та іншими стійкими сполуками. Мінералізація цієї фракції триває 100–300 діб.

Припустимо спочатку, що ступінь автокаталізу досліджуваного процесу дорівнює 0,5. Тоді

$$\frac{d\gamma}{dt} = k\gamma^{0.5} (1 - \gamma). \quad (4)$$

Розв'язок цього диференціального рівняння є таким:

$$2\sqrt{\gamma} + \ln \frac{1 + \sqrt{\gamma}}{1 - \sqrt{\gamma}} = kt. \quad (5)$$

Останнє алгебраїчне рівняння є трансцендентним, тому ми вдалися до наближеного чисельного розв'язку $\gamma-t$ з допомогою персонального комп'ютера (табл. 2).

Таблиця 2

Результати розрахунку швидкості трансформації рослинних решток для механізму автокаталізу ступеня 0,5

t , дні	$\gamma \cdot 10^2$	$\Delta \gamma \cdot 10^2$	Δt , дні	$\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} \cdot 10^2 \approx \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2$, дні ⁻¹
1	2	3	4	5
1	0,250	–	–	–
2	0,997	0,747	1	0,747
4	3,947	2,950	2	1,475
6	8,730	4,783	2	2,392
8	15,146	6,416	2	3,208
10	22,916	7,770	2	3,885
12	31,688	8,772	2	4,386
14	41,047	9,359	2	4,680

1	2	3	4	5
16	50,543	9,496	2	4,748
18	59,721	9,178	2	4,589
20	68,172	8,451	2	4,225
22	75,586	7,145	2	3,707
24	81,787	6,201	2	3,100
26	86,746	4,959	2	2,480
28	90,554	3,794	2	1,897
30	93,380	2,826	2	1,413
32	95,419	2,039	2	1,019
34	96,861	1,442	2	0,721
36	97,863	1,002	2	0,501
38	98,553	0,690	2	0,345
40	99,023	0,470	2	0,235

Припустимо при цьому, що швидкість перебігу даного процесу $\frac{d\gamma}{dt} \approx \frac{\Delta\gamma}{\Delta t}$,

де $\Delta\gamma$, Δt – відповідні прирости величин γ , t .

З одержаних внаслідок розрахунку даних видно, що найвища швидкість трансформації рослинних решток – на першому етапі утворення ґрунтового гумусу, коли рештки перетворюються у гумусоподібні речовини та продукти мінералізації, відповідає шістнадцятому дню вегетаційного періоду, а не половині останнього, оскільки тривалість вегетаційного періоду для даної сидератної культури становить майже 40 днів. Дана швидкість є найменшою на початку ($0,747 \times 10^{-2}$) та в кінці ($0,235 \times 10^{-2}$ дня⁻¹) вегетаційного періоду, що узгоджується із спостереженнями в природі.

Далі припустимо, що ступінь автокаталізу досліджуваного процесу становить 1,5. Тому

$$\frac{d\gamma}{dt} = k\gamma^{1,5} (1 - \gamma), \quad (6)$$

$$i \quad 2\sqrt{\gamma} + \ln \frac{1 + \sqrt{\gamma}}{1 - \sqrt{\gamma}} - \frac{2}{\sqrt{\gamma}} = k(t - \tau_{1/2}) + 0,348534 \quad (7)$$

Знову за даними роботи «Разложение некоторых органических материалов ...» (Макаров и др., 1962) із застосуванням наближеного чисельного розв'язку трансцендентного рівняння (7), ми дійшли висновку, що максимальна швидкість перебігу досліджуваного процесу зміщується на двадцять четвертий день вегетаційного періоду, і швидкість перебігу, як і раніше, є найменшою на початку і в кінці вегетаційного періоду (табл. 3).

Таблиця 3

Результати розрахунку швидкості трансформації рослинних решток з реакцією автокаталізу ступеня 1,5

t, дні	Ступінь трансформації, γ	$\Delta\gamma \cdot 10^2$	Δt , дні	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^2 \approx \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2$, дні ⁻¹	t, дні	Ступінь трансформації, γ	$\Delta\gamma \cdot 10^2$	Δt , дні	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^2 \approx \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2$, дні ⁻¹
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0,155	–	–	–	22	0,558	5,796	2	2,898
2	0,165	0,948	1	0,948	24	0,618	5,974	2	2,987
4	0,186	2,114	2	1,057	26	0,677	5,972	2	2,986
6	0,210	2,438	2	1,219	28	0,735	5,765	2	2,882
8	0,238	2,804	2	1,402	30	0,788	5,348	2	2,674

Закінчення табл. 3

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
10	0,271	3,213	2	1,606	32	0,836	4,753	2	2,376
12	0,307	3,658	2	1,829	34	0,876	4,037	2	2,019
14	0,348	4,128	2	2,064	–	–	–	–	–
16	0,395	4,608	2	2,304	36	0,909	3,280	2	1,640
18	0,445	5,070	2	2,535	38	0,935	2,557	2	1,278
20	0,500	5,479	2	2,740	40	0,954	1,922	2	0,961

Зауважимо, що зміщення максимуму швидкості перебігу процесу трансформації рослинних решток упродовж одного вегетаційного періоду має місце і для цілого значення ступеня автокаталізу, коли він дорівнює, зокрема, 2,0:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k\gamma^2(1-\gamma), \quad (8)$$

Звідси

$$\frac{(1-\gamma)e^{1/\gamma}}{\gamma} = \exp(k(\tau_{1/2} - t) + 2). \quad (9)$$

Результати чисельного розрахунку трансцендентного рівняння (9) подані в табл. 4.

Таблиця 4

Результати розрахунку швидкості трансформації рослинних решток із реакцією автокаталізу ступеня 2,0

T, дні	γ	$\Delta\gamma \cdot 10^2$	$\Delta t, \text{ дні}$	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^2 \approx \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2 \text{ дні}^{-1}$	t, дні	γ	$\Delta\gamma \cdot 10^2$	$\Delta t, \text{ дні}$	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^2 \approx \frac{d\gamma}{dt} \cdot 10^2 \text{ дні}^{-1}$
1	0,220	–	–	–	22	0,552	5,239	2	2,619
2	0,228	0,780	1	0,780	24	0,609	5,646	2	2,823
4	0,245	1,709	2	0,855	26	0,668	5,884	2	2,942
6	0,265	1,935	2	0,968	28	0,726	5,875	2	2,938
8	0,287	2,199	2	1,100	30	0,782	5,576	2	2,788
10	0,311	2,0506	2	1,253	32	0,832	5,005	2	2,503
12	0,340	2,861	2	1,431	34	0,875	4,247	2	2,123
14	0,373	3,268	2	1,634	36	0,908	3,419	2	1,710
16	0,410	3,728	2	1,864	–	–	–	–	–
18	0,453	4,253	2	2,126	38	0,935	2,630	2	1,315
20	0,500	4,744	2	2,372	40	0,955	1,948	2	0,974

Зауважимо, що в усіх таблицях ступінь трансформації γ обчислювалась із шістьма десятковими знаками. З табл. 4 видно, що максимальна швидкість процесу трансформації рослинних решток змістилася з двадцятього на двадцять шостий день вегетаційного періоду, від якого до початку і кінця періоду швидкість досліджуваного процесу зменшується, як і в попередніх випадках.

Моделі процесу трансформації рослинних решток із ступенем автокаталізу 0,5 та 1,0 будуть, імовірно, відповідати тим біокліматичним умовам, коли відповідні показники сягають максимальних значень у більш ранні строки, тоді як моделі із ступенем автокаталізу 1,5 і 2,0 – у більш пізні строки. Звертає на себе увагу те, що в останніх двох моделях ступінь трансформації рослинних решток набуває більш високих значень, ніж у перших двох моделях, на початку вегетаційного періоду. Імовірно, це можливо тоді, коли складаються сприятливі умови діяльності мікробної біоти

грунту саме на початку цього періоду. Разом з тим найбільше значення максимальної швидкості перебігу даного процесу є для моделі із ступенем автокаталізу 1,0 ($5,000 \times 10^{-2}$ дня⁻¹), а найменше – із ступенем автокаталізу 2,0 ($2,942 \times 10^{-2}$ дня⁻¹), яке не дуже відрізняється від швидкості процесу із ступенем автокаталізу 1,5 ($2,987 \times 10^{-2}$ дня⁻¹).

ВИСНОВКИ

Досліджено математичні моделі кінетики трансформації рослинних решток на першому етапі утворення ґрунтового гумусу, що відповідають реакціям автокаталізу ступеня 0,5; 1,0; 1,5 та 2,0.

Показано, що трансформація решток може відбуватися за автокаталітичними реакціями з показником ступіня автокаталізу нерівним одиниці, що є в реальних умовах бореального та суббореального поясів більш імовірним у порівнянні з реакцією автокаталізу ступеня 1,0.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Ганжара Н. Ф.** Концептуальная модель гумусообразования // Почвоведение. – 1997. – № 9. – С. 1075-1080.
- Ионенко В. И., Бацула А. А., Головачев Е. А.** О кинетике процесса гумификации // Почвоведение. – 1986. – № 2. – С. 25-33.
- Макаров Б. Н., Игнатов В. П., Ходакова Р. Н.** Разложение некоторых органических материалов в дерново-подзолистой почве // Почвоведение. – 1962. – № . – С. 68-73.
- Орлов Д. С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
- Орлов Д. С.** Химия почв. – М.: МГУ, 1992. – 400 с.
- Пономарева В. В., Плотникова Т. А.** Гумус и почвообразование. – Ленинград: Наука, 1980. – 221 с.
- Разложение** и минерализация фитомассы в серой лесной почве: кинетический анализ / В. М. Семенов, Л. А. Иванникова, Т. В. Кузнецова и др. // Почвоведение. – 2001. – № 5. – С. 569-577.

Надійшла до редколегії 19.04.05