

---

# ХІМІЯ ҐРУНТІВ

---

УДК 631.41

М. А. Бербець, І. І. Назаренко, Б. П. Том'юк

## ПРО ДОМІНУЮЧІ ФОСФАТИ ТВЕРДИХ ФАЗ ҐРУНТУ

*Чернівецький національний університет*

Показано, що термодинамічний метод діаграм та аналіз кореляцій дозволяють установити форму фосфатних мінералів, яка контролює рівень дегідро- та гідрофосфат-іонів у природному ґрунтовому розчині, та розробити заходи щодо ефективної мобілізації ґрунтових фосфатів.

*Ключові слова:* добуток розчинності, тверда фаза ґрунту, домінуючі форми фосфатів.

N. A. Berbets, I. I. Nazarenko, B. P. Tomyuk

*Chernivtsy national university*

## THE DOMINATING PHOSPHATES OF THE SOIL'S SOLID PHASES

In the present article thermodynamic theory applied to the state diagram method and the method of correlation and regression was used. It was shown how to determine a form of one of phosphate minerals that controls the level of dihydro- and hydrophosphate-ions in the native soil's solution environment. The statistic importance of the correlation coefficients was taken into consideration. The work is accented on the fact, that the value of thermodynamic equilibrium constant can't be used as a criteria for determination of the dominated phosphates' nature in the soil's solid phases. Such an approach allows to avoid phosphatication, overphosphatication and fluorization of soils and to help in more effective mobilization of the soil's phosphates.

*Key words:* solubility creating, solid phases, phosphates, dominated forms.

Мінеральні добрива є одним з істотних факторів підвищення родючості ґрунту, на яку один з найбільших впливів спричинює фосфатний режим ґрунтів (Носко, 1990). Проблема фосфору в землеробстві ускладнюється, зокрема, постійним дефіцитом фосфорних добрив, з одного боку, та вишукуванням ефективних засобів мобілізації ґрунтових фосфатів, з іншого. У зв'язку з цим відмітимо, що ґрунти України містять значні запаси фосфатів – від 3,8 до 22,9 т/га в метровій товщі (Носко, 1990). Однак більша їх частина володіє низькою рухливістю, зумовлюючи тим самим малу доступність фосфору рослинам.

Для успішного розв'язку проблеми забезпечення рослин фосфором поруч із визначенням термодинамічних показників ґрунту стосовно живлення рослин цим елементом – фосфатного потенціалу, потенційної буферної здатності ґрунтів відносно фосфору, кількості лабільних фосфатів твердих фаз ґрунту – не менш важливим є експериментальне встановлення тієї форми сполук фосфору твердої частини ґрунту, яка контролює концентрацію фосфат-іонів в ґрунтовому розчині, тобто домінуючих фосфатів твердих фаз ґрунту (Орлов, 1992).

Більша частина ґрунтових фосфатів наявна ортофосфатами кальцію, а в глейових ґрунтах істотне значення можуть мати ортофосфати алюмінію та заліза. У ґрунтах зустрічаються або можуть формуватися наведені у табл. 1 ортофосфати (Гинзбург, 1975, 1981).

---

© Бербець М. А., Назаренко І. І., Том'юк Б. П., 2006

Деякі ґрунтові фосфати

Речовина	Формула	Добуток розчинності $pK_{sp} = -\lg K_{sp}$
Монокальційфосфат	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	$\approx 4,60$
Дикальційфосфат	$CaHPO_4$	6,66
Трикальційфосфат	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	33,21
Октакальційфосфат	$Ca_8(PO_4)_3H \cdot 3H_2O$	46,90
Гідроксилapatит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	113,7
Фторapatит	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	118,4
Хлорapatит	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	–
Віваніт	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	–
Тарнакіт амонію	$Al_5(NH_4)_3H_6(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	175,5
Тарнакіт калію	$Al_5K_3H_6(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	178,7
Вевеліт	$Al_6(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$	–
Варіцит	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	30,5
Штрентіт	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	35,0
Флюорит	$CaF_2$	9,84

Наведені дані свідчать про те, що серед ортофосфатів кальцію найменш розчинними є гідроксил- та фторapatит, тоді як серед ортофосфатів алюмінію і заліза такими є тарнакіт калію та штрентіт.

Розглянемо далі, як можна визначити тип мінералу твердої частини ґрунту, який регулює рівень фосфат-іонів в його рідкій фазі, що й становить мету нашого дослідження. Для цього необхідно експериментальні дані з таких показників, як  $pH_2PO_4$ ,  $pH$ , а також, як буде показано нами,  $pHPO_4$ ,  $pCa$ , відобразити графічно у відповідних координатах, якщо таким мінералом буде один з ортофосфатів кальцію, алюмінію або заліза.

Якщо пряме визначення  $pH$  і  $pCa$  не викликає в даний час принципових труднощів, то визначення  $pH_2PO_4$ ,  $pHPO_4$  частіше проводять шляхом їх розрахунку, хоча є спроби розробити такі електроди, наприклад, на  $pHPO_4$  (Лакшминараянах, 1970). Так, активність гідро- і дигідрофосфат-іонів можна обчислити за формулами

$$A(HPO_4^{2-}) = c(P) \frac{k_2 f_1}{a(H^+) + k_2 \frac{f_1}{f_2}}; \quad a(H_2PO_4^-) = c(P) \frac{a(H^+) \cdot f_2}{k_2 + a(H^+) \cdot \frac{f_2}{f_1}}$$

де  $c(P)$  – загальна концентрація фосфору в ґрунтовому розчині;

$c(P) = c(H_2PO_4^-) + c(HPO_4^{2-})$ ;

$a(H^+)$  – активність у ньому йонів водню;

$k_2$  – константа дисоціації ортофосфорної кислоти за другою стадією,  $k_2 = 6,53 \cdot 10^{-8}$  моль-іонів/л (Справочник хіміка, 1964), а згідно з іншими джерелами  $k_2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$  моль-іонів/л (Алимарин, 1977);

$f_1$  та  $f_2$  – коефіцієнти активності одно- та двозарядних іонів відповідно. Якщо йонна сила ґрунтового розчину не перевищує значення  $\mu = 0,1$ , то коефіцієнти  $f_1$  обчислюють за формулою Дебая-Хюккеля

$$-\lg f_i = \frac{0,51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

або

$$-\lg f_i = 0,51 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2 \sqrt{\mu} \right)$$

для значень  $\mu$  в інтервалі 0,1–1,0, що може мати місце в засоленних ґрунтах. Тут  $z_i$  – заряд іона виду  $i$ . Зауважимо, що коли рН ґрунтового розчину дорівнює, наприклад 4, а для визначення домінуючих фосфатів використовувати сольову витяжку з  $pCa = 2$ , то з наведених формул можна одержати, що  $a(H_2PO_4^-) / a(HPO_4^{2-}) \approx 1533$ , тобто наявність іонів  $HPO_4^{2-}$  можна до уваги і не брати. Якщо ж рН = 8,5, то вказане відношення буде становити 0,049, тобто тут можна практично не брати до уваги наявність іонів  $H_2PO_4^-$ .

Як приклад відповідної обробки одержаних експериментальних даних розглянемо мінерал октакальційфосфат  $Ca_4(PO_4)_3H \cdot 3H_2O$ , який разом з гідроксилапатитом  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  забезпечує ґрунтові розчини чорноземів фосфат-іонами. Його від'ємний десятковий логарифм добутку розчинності  $pK_{sp}$ , виражений через показники  $pX_i = -\lg X_i$ , де  $X_i$  – активність відповідного йона, буде  $pK_{sp} = 4pCa + 3pPO_4 + pH = 46,9$ . Величину  $pPO_4$  подамо через  $pH_2PO_4$ , використовуючи константи дисоціації  $k_2$  та  $k_3$  за другою і третьою стадією відповідно:

$$k_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \Rightarrow pHPO_4 = pk_2 + pH_2PO_4 - pH,$$

$$k_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \Rightarrow pPO_4 = pk_3 + pHPO_4 - pH.$$

Отже,  $pPO_4 = pk_3 + pk_2 + pH_2PO_4 - 2pH$ . Оскільки  $pk_2 = 7,21$ , а  $pk_3 = 12,0$  (Алимарин, 1977), то  $pPO_4 = 19,21 + pH_2PO_4 - 2pH$ . Підставивши останній вираз у формулу для  $pK_{sp}$  октакальційфосфату, одержимо

$$pK_{sp} = 4pCa + 3pH_2PO_4 + 57,63 - 5pH.$$

Взявши до уваги, що при цьому використовується витяжка ґрунту на основі 0,01 М  $CaCl_2$ , дістанемо

$$8 + 57,63 + 3pH_2PO_4 - 5pH = 65,63 + 3pH_2PO_4 - 5pH = 46,9$$

Таким чином, для розглянутого типу мінералу залежність  $pH_2PO_4 - pH$  буде мати вигляд

$$pH_2PO_4 = -6,24 + \frac{5}{3}pH$$

Вона буде справедлива для кислих і слабокислих ґрунтів при  $pCa = const$ . Для лужних ґрунтів подібна залежність буде, як можна показати, така:

$$pHPO_4 = 0,97 + \frac{2}{3}pH.$$

Отже, в обох випадках вона являє собою рівняння лінійної регресії між двома ознаками  $x(pH)$  та  $y(pH_2PO_4$  або  $pHPO_4)$  типу  $y = b_0 + b_1x$ . Тісноту цього зв'язку характеризує коефіцієнт кореляції  $r_{yx}$ , статистична значущість якого вкаже на реальне існування взаємозв'язку відмічених ознак у досліджуваному ґрунті.

Указані визначення можна проводити не тільки при сталому значенні  $pCa = 2$ , а, навпаки, при сталому значенні рН. Так, для розглянутого мінералу октакальційфосфату відповідні залежності будуть такими:

$$pH_2PO_4 = b_0 - \frac{4}{3}pCa$$

із значенням  $b_0 = 5,59$  для рН = 5,5 і 3,09 для рН = 4,0, тоді як у лужному середовищі

$$pHPO_4 = b_0 - \frac{4}{3}pCa$$

із значенням  $b_0 = 8,63$  для рН = 7,5 і 9,97 для рН = 8,5.

Але більш доцільно, розглядаючи ґрунт як єдину і динамічну систему, в якій усі ознаки взаємопов'язані, проводити дослідження при довільних значеннях рН та рСа, спираючись на польові вимірювання цих показників. У такому випадку відповідні залежності будуть подані рівняннями лінійної регресії трьох ознак

$$pH_2PO_4 = -3,58 + \frac{5}{3}pH - \frac{4}{3}pCa$$

для ґрунтів, у ґрунтових розчинах яких переважає йон  $H_2PO_4^-$ , і

$$pHPO_4 = 3,63 + \frac{2}{3}pH - \frac{4}{3}pCa$$

для ґрунтів, де переважає в рідкій фазі йон  $HPO_4^-$ . Серед дев'яти коефіцієнтів кореляції, що мають місце у взаємозв'язку трьох ознак, щонайменше п'ять із них – два попарних, два частинних і один множинний – можуть бути необхідними для вирішення поставленої проблеми.

Виникає запитання, в якому діапазоні рН та рСа слід вивчати подібні залежності. У зв'язку з цим дуже важливими є вимірювання показників рН і рСа нативного ґрунтового розчину на конкретній ґрунтовій відміні, особливо в ризосфері культурних рослин із застосуванням мікрозондових іоноселективних електродів. Добова, фенофазна та сезонна динаміка цих показників може бути істотною, сягаючи, зокрема, добової зміни в приблизно одну одиницю рН і в приблизно піводиниці рСа (Быстрицкая, 1987). Ця обставина може спричинити зміну домінуючої реакції розчинення того чи іншого типу мінералу, що забезпечує надходження фосфат-іонів у ґрунтовий розчин. На графіку у відповідних координатах зміна домінуючої реакції відіб'ється у появі зламу в наведених прямолінійних залежностях. Дану обставину необхідно прийняти до уваги при вирішенні питання про дози, строки, способи і види внесення мінеральних добрив. Її неврахування може призвести не тільки до недостатнього живлення рослин фосфором, а й до зафосфачування і перефосфачування ґрунту, коли подальше збільшення дози добрив уже не спричинює ріст урожайності сільгоспкультур. Так, наприклад, узагальнення даних понад 100 дослідів з озимом пшеницею в різних ґрунтово-кліматичних зонах України на чорноземах основних підтипів свідчить про зниження приросту врожаю й окупності фосфорних добрив додатковою продукцією при підвищенні вмісту в ґрунтах рухомих фосфатів від 5–7 до 12–15 мг  $P_2O_5/100$  г ґрунту (Носко, 1990).

Серед заходів, які сприяють мобілізації ґрунтових фосфатів, відмітимо такі:

- використання щавлевої та інших органічних кислот біогенного характеру на карбонатних ґрунтах у кількості 600–2600 кг/га (Сушеница, 1991);
- застосування фізіологічно кислих мінеральних добрив азоту та калію;
- вапнування кислих ґрунтів, під час якого фосфати алюмінію та заліза поступово переходять у більш розчинні фосфати кальцію та магнію;
- сумісне використання органічних добрив, зокрема гумату натрію, з мінеральними добривами фосфору;
- вирощування на конкретній ґрунтовій відміні тих культур, кореневі виділення яких кислі і спроможні мобілізувати внаслідок цього важкорозчинні фосфати – люпину, гречки, гірчиці, а також гороху, коноплі тощо;

З викладеного вище зрозуміло, що виведення відповідних аналітичних залежностей для розчинення фосфорвмісних мінералів різних типів базується на величинах  $pK_{sp}$ , які в основному визначені в насичених водних розчинах важкорозчинних сполук з надзвичайно малими концентраціями йонних компонентів. Але ґрунтові розчини містять і інші йонні компоненти, ось чому більш доцільно використовувати не концентраційний добуток розчинності  $pK_{sp}^k$ , а термодинамічний  $pK_{sp}^T$ , або й навіть ефективний  $pK_{sp}^c$  (Орлов, 1992). Різні значення  $pK_{sp}$  для одного й того самого мінералу відіб'ються в установлених залежностях на значеннях вільного члена  $b_0$ . Так,  $pK_{sp}$  ( $CaHPO_4$ ) = 5,3 згідно з даними «Справочника хіміка» (1964) і становить 6,56 за довідковим посібником Алімаріна та Ушакової (1977), і 6,66 згідно з роботою

К. Є. Гінзбург (1975).  $pK_{sp}$  (трикальційфосфату), згідно з двома останніми джерелами, різняться більше ніж на 7 одиниць (26,00 та 33,21 відповідно), а  $pK_{sp}(AlPO_4)$  – майже на 12 одиниць (18,24 і 30,5). Подібні приклади можна навести і для інших мінералів, що пояснюється, імовірно, зміною окристалізованості, зневоднення і розчинності з часом старіння відповідного осаду, а це не завжди відмічається в тих чи інших довідкових джерелах (Гінзбург, 1981; Канунникова, 1989). Звідси слід зробити висновок, що вирішальним фактором установаження домінуючої форми фосфатів твердих фаз ґрунту є величина кутового коефіцієнта  $b_1$  залежності двох відповідних ознак, а також коефіцієнтів регресії  $b_1$  та  $b_2$  залежності трьох відповідних ознак. Звичайно, якщо величини  $pK_{sp}$  фосфорумісних мінералів визначати в розчинах, які за йонною силою та складом наближаються до нативних ґрунтових розчинів, для чого, в принципі, міг би бути застосований метод електрорушійних сил, то статистична значущість коефіцієнта  $b_0$  в наведених вище залежностях надало б досліднику ще один вагомий аргумент для вирішення даної проблеми.

Наведемо без виведення такі самі, як і у випадку октакальційфосфату, залежності для інших кальцієвих фосфатів.

#### Дикальційфосфат

$$\begin{aligned} pH_2PO_4 &= -2,55 + pH, & pH_2PO_4 &= 3,45 - pCa, \\ pHPO_4 &= 18,66 - pH - pOH, & pHPO_4 &= 6,66 - pCa, \\ pH_2PO_4 &= -0,55 + pH - pCa, & pHPO_4 &= 6,66 - pCa. \end{aligned}$$

#### Трикальційфосфат

$$\begin{aligned} pH_2PO_4 &= -5,61 + 2pH, & pH_2PO_4 &= 14,40 - \frac{3}{2}pCa, \\ pHPO_4 &= 1,65 + pH, & pHPO_4 &= 8,10 - \frac{3}{2}pCa, \\ pH_2PO_4 &= -2,60 + 2pH - \frac{3}{2}pCa, & pHPO_4 &= 4,60 + pH - \frac{3}{2}pCa. \end{aligned}$$

#### Гідроксил апатит

$$\begin{aligned} pH_2PO_4 &= -8,55 + \frac{7}{3}pH, & pH_2PO_4 &= 4,41 - \frac{5}{3}pCa, \\ pHPO_4 &= -1,05 + \frac{4}{3}pH, & pHPO_4 &= 13,62 - \frac{5}{3}pCa, \\ pH_2PO_4 &= -4,94 + \frac{7}{3}pH - \frac{5}{3}pCa, & pHPO_4 &= 2,28 + \frac{4}{3}pH - \frac{5}{3}pCa. \end{aligned}$$

#### Фтор апатит

$$\begin{aligned} pH_2PO_4 &= -4,12 + 2pH, & pH_2PO_4 &= 6,28 - 1,50pCa, \\ pHPO_4 &= 2,76 + pH, & pHPO_4 &= 14,59 - 1,50pCa, \\ pH_2PO_4 &= -1,12 + 2pH - 1,50pCa, & pHPO_4 &= 6,09 + pH - 1,50pCa \end{aligned}$$

(в залежностях двох показників, де аргументом є  $pCa$ , передбачається, що в кислій області  $pH = 4,0$ , а в лужному середовищі  $pH = 8,5$ ).

Аналогічні залежності можуть бути одержані і для залізо- та алюмовмісних ґрунтових фосфатів у припущенні, що рівноважні активності йонів  $Al^{3+}$  та  $Fe^{3+}$  у ґрунтовому розчині визначаються з добутку розчинності твердих гібситу  $Al(OH)_3$  і гетиту  $Fe(OH)_3$  як найбільш стабільних сполук цих елементів у ґрунтах.

Таким чином, у даній роботі встановлені аналітичні вирази для основних фосфорумісних мінералів ґрунту з  $pCa = const$ ,  $pH = const$  і з довільними значеннями цих показників, які надають змогу провести відповідну обробку експериментальних даних з метою визначення домінуючих фосфатів ґрунту. Обґрунтовано обробку дослідних даних для кислих, слабокислих і лужних ґрунтів у координатах

$pH_2PO_4 - pH, pHPO_4 - pH, pH_2PO_4 - pCa, pHPO_4 - pCa, pH_2PO_4 - pH - pCa,$   
 $pHPO_4 - pH - pCa$

для вирішення питання про домінуючі фосфати твердих фаз ґрунту. Підкорення експериментальних даних конкретної ґрунтової відміни лінійним залежностям у вказаних координатах, висока тіснота зв'язку та статистична значущість попарних, частинних і множинного коефіцієнтів кореляції, а також коефіцієнтів регресії і чисельні значення останніх є тими вагомими доказами, які повинен мати дослідник з установлення природи домінуючих фосфатів твердих фаз ґрунту.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Алимарин И. П.** Справочное пособие по аналитической химии / И. П. Алимарин, Н. Н. Ушакова. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 104 с.
- Быстрицкая Т. Л.** О суточной динамике некоторых показателей физико-химического состояния почв // Ионметрия в почвоведении. – Пушкино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1987. – С. 177-190.
- Гинзбург К. Е.** Методы определения фосфора в почве / Агрохимические методы исследования почв. – М.: Наука, 1975. – 656 с.
- Гинзбург К. Е.** Фосфор основных типов почв СССР. – М.: Наука, 1981. – 241 с.
- Канунникова Н. А.** Термодинамические потенциалы и показатели буферных свойств почв. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 100 с.
- Лакшминараянайах Н.** Мембранные электроды. – Ленинград: Химия, 1979. – 360 с.
- Носко Б. С.** Фосфатный режим ґрунтів і ефективність добрив. – К.: Урожай, 1990. – 224 с.
- Орлов Д. С.** Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
- Справочник химика.** Т. 3 / Под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – 1008 с.
- Сушеница Б. А.** Использование труднодоступных фосфатов почв для питания растений // Химизация сельского хозяйства, 1991. – № 3. – С. 29-33.

*Надійшла до редколегії 22.02.05*