П-30

А. А. ПОНИЗОВСКИЙ,
Д. Л. ПИНСКИЙ,
Л. А. ВОРОБЬЕВА

Химические процессы и равновесия в почвах

Издательство Московского университета • 1986

МГУ

ТС-290
631.4

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

Глубокоуважаемому
Виктору Абрамовичу Духовному
от авторов
22.05.86
А.Понизовский

А.А.Понизовский, Д.Л.Пинский, Л.А.Воробьева

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ В ПОЧВАХ

Издательство Московского университета

1986 г.

УДК 631.413.3/4: 541.1

Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А. Химические процессы и равновесия в почвах. Учебное пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.

В пособии рассмотрены закономерности массообмена фаз почвы и методы их количественного описания, основанные на применении термодинамических уравнений. Обсуждаются возможности использования полученных зависимостей для прогнозирования хода протекающих в почвах процессов, в частности, путем построения математических моделей.

Пособие рекомендуется студентам почвоведам и агрохимикам, аспирантам, преподавателям и научным сотрудникам почвенных отделений университетов и сельскохозяйственных вузов.

Рецензенты: доктор биологических наук, профессор Д.С.Орлов,
кандидат географических наук Е.И.Панкова

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

077(02) - 86 - заказная

© Издательство Московского университета, 1986 г.

В В Е Д Е Н И Е

Одной из важнейших задач современного почвоведения является поиск путей для качественного и количественного описания современных почвообразовательных процессов. Количественное описание почвенных процессов позволяет прогнозировать характер изменений, которые будут происходить в почвах в результате орошения, мелиорации и других видов воздействия на них человеком. Прогноз дает возможность выбрать оптимальную стратегию таких воздействий, обеспечивающую изменение состава и свойств почв в необходимом для сельского хозяйства направлений. Этот подход оказывается наиболее эффективным способом применения результатов почвенных исследований и для решения новых проблем, возникающих в условиях интенсивного земледелия в связи с ухудшением качества оросительной воды, подкислением почв вследствие применения физиологически кислых удобрений и выпадения кислых атмосферных осадков, загрязнением почв тяжелыми металлами, гербицидами и пестицидами.

В последнее время в почвоведении при изучении количественных закономерностей протекания химических процессов широко используют понятия и методы физической химии, в частности химической термодинамики. Применение физико-химических подходов привело к появлению математических моделей, описывающих миграцию и аккумуляцию химических соединений в почвах.

Чтобы ориентироваться в потоке новых предотавлений, правильно оценивать возможности термодинамических методов, уметь интерпретировать результаты измерений, в частности, потенциометрических, от современного ученого-почвоведа требуется более глубокая подготовка в области физической химии. Положение затруднено еще и тем, что методы, подходы, используемые для описания химических процессов в почвах, изложены, в основном, в форме кратких публикаций, разбросанных по различным научным журналам. Для того, чтобы собрать их воедино и систематизировать, и была написана эта книга.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность профессору Д.С.Орлову, по инициативе которого был подготовлен лекционный курс, положенный в основу книги, а также профессору Т.А.Соколовой и кандидату физико-математических наук Я.А.Пачепскому за полезные советы и консультации при подготовке рукописи к печати.

Глава I. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОНЯТИЙ И МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЧВАХ

I.I. Метод моделирования и его использование в почвоведении

Как отметил А.А.Роде /72/, почвоведение располагает четырьмя основными методами исследования: сравнительно-географическим, сравнительно-аналитическим, стационарным и методом моделирования. Применительно к исследованию химических процессов в почвах моделирование - наиболее широко используемый метод, получивший развитие в классических работах И.Н.Антипова-Каратаева, К.К.Гедройца, Н.И.Горбунова, О.А.Грабовской, А.Т.Морозова, Б.П.Никольского, Б.П.Полынова, Г.Спозито, Д.Филепа и др. Успехам в области моделирования почвенных процессов способствовало привлечение достижений химии, физики, других наук, появление современной вычислительной техники.

Смысл моделирования состоит в том, что объект, непосредственно интересующий исследователя, замещают другим объектом - моделью. Модель, в наиболее общем понимании этого слова, - это система, воспроизводящая определенные стороны, связи и функции исследуемого объекта. Метод моделирования позволяет рассматривать не всю совокупность свойств и отношений, присущих какому-либо телу или явлению, а только часть их, которую и удается при этом исследовать наиболее углубленно /I7/. Например, почвенная карта является моделью почвенного покрова территории. Безусловно, она не обладает свойствами самого почвенного покрова, однако воспроизводит отношения между площадями, занятыми отдельными почвенными разностями. Другой пример - почвенная колонка, которая является моделью почвенного горизонта или профиля почв.

Модели классифицируют по способу реализации, характеру воспроизводимых сторон оригинала и т.д. Не останавливаясь подробно на перечислении и разборе всех известных видов моделирования, рассмотрим только некоторые из них, с которыми чаще всего приходится встречаться в почвоведении. Это физическое моделирование, знаковое и математическое.

Физическим называется моделирование, в ходе которого исследование ведется на модели, имеющей ту же физическую природу, что и моделируемый объект. Например, экспериментальные исследования на почвенных колонках в известной степени воспроизво-

дят явления, происходящие в горизонте почвы. Изучение ионного обмена в почвах с помощью опытов, проводимых с почвенными пастами и суспензиями, изучение растворимости гипса и кальцита в растворах, имитирующих почвенные растворы, - характерные примеры использования физического моделирования.

Явления можно исследовать и путем рассмотрения каких-либо процессов другой физической природы, но описываемых теми же математическими соотношениями. Так, гидродинамические процессы в почвах изучают на электрических моделях, которые описываются теми же дифференциальными уравнениями.

При знаковом моделировании моделями служат знаковые образования: схемы, графики, чертежи, формулы и т.д. В частности, знаковыми моделями являются почвенные карты, графики. Они очень наглядны и характеризуются высокой степенью сжатия информации.

Наиболее абстрактными являются математические модели, в которых связи между отдельными частями системы представляют в виде математических уравнений.

В химии почв широко используются, дополняя друг друга, все виды моделирования. Чтобы показать, как это происходит, рассмотрим вначале построение знаковой модели - блок-схемы взаимодействия основных составляющих почвы. Пример такой модели показан на рис.I. Все составляющие почвы в ней подразделены на отдельные блоки, исходя из характера взаимодействия между этими составляющими.

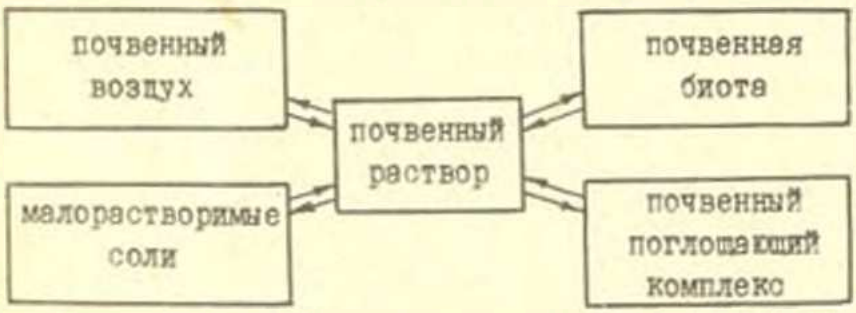


Рис.I. Блок-схема взаимодействия составляющих почвы

В центре схемы помещен блок "почвенный раствор". Почвенный раствор является основной средой, через которую происходит взаимодействие всех остальных составляющих. Блок "малорастворимые соли" объединяет те почвенные компоненты, для ко-

торых в качестве основного типа взаимодействия с другими компонентами принимаются процессы растворения-осаждения. Как правило, в существующих моделях рассматривают растворение-осаждение таких солей как гипс и кальцит. Однако для решения каких-либо специальных задач или применительно к тем типам почв, для которых это характерно, может быть принято во внимание растворение-осаждение и других составляющих - фосфатов, силикатов, соединений железа и алюминия. Под "почвенным поглощающим комплексом" понимают всю совокупность составляющих почвы, для которых характерно ионообменное взаимодействие с раствором. В эту группу могут быть включены как минеральные, так и органические компоненты. "Почвенный воздух" взаимодействует с другими блоками так: газообразные компоненты (O_2, N_2, CO_2 и т.д.) растворяются в почвенном растворе, вода переходит в газообразное состояние при испарении. Почвенный воздух необходим для дыхания всех обитающих в почве живых организмов - почвенной биоты. Блок "почвенная биота" включает в себя всю совокупность микроорганизмов, мезофауну и корни растений. Для его составляющих общим является дыхание (газообмен с почвенным воздухом) и взаимодействие с почвенным раствором (поглощение элементов питания и воды и выделение продуктов жизнедеятельности).

Схема может быть использована для представления характера взаимодействия составляющих в отдельно взятом объеме почвы. В условиях почвенного горизонта картина усложняется за счет переноса веществ между соседними объемами почвы в составе почвенного раствора и почвенного воздуха (вертикальная и горизонтальная миграция). Для каждой конкретной ситуации схема может быть уточнена. Например, для нижних горизонтов профиля почвы, в которых роль почвенной биоты невелика, этот блок может быть исключен из рассмотрения. Если необходимо рассматривать процессы в гумусовых горизонтах, следует добавить блок "органическое вещество" или даже несколько блоков, отвечающих отдельным группам органических веществ, и представить их взаимодействие между собой и с другими блоками модели.

Графическая модель дает возможность понять характер связей и является основой для моделей более высокого уровня - математических. Построение математических моделей оказывается гораздо более сложным, чем знаковых, однако и область применения их существенно шире. Выделяют два основных направления использования математических моделей: прогнозные расчеты и реше-

ние исследовательских задач. В последние годы широко применяют математические модели для прогноза водно-солевого режима почв /2, 20, 82/. Они позволяют проверить ("проиграть") большое количество вариантов воздействия на почвы и выбрать из них оптимальный, который обеспечивает наилучшее соответствие заданным условиям /56/.

При исследовании почвенных процессов, исходя из существующих представлений о картине взаимодействия в почвах, строят математическую модель, включая в нее действие ограниченного числа факторов, которые полагают ведущими. Затем проверяют соответствие результатов расчета по модели данным экспериментов. Если соответствие хорошее, то остальные факторы для рассматриваемой ситуации действительно несущественны. Если же соответствие плохое, то модель дополняют, поочередно включая в нее другие факторы. Выясняется, что некоторые из них не влияют на соответствие расчета экспериментальным данным. Другие же - позволяют получить лучшее воспроизведение результатов эксперимента, т.е. являются важным для понимания изучаемого явления /41, 55, 68/.

В почвоведении используют 3 вида математических моделей: регрессионные, имитационные и процессные. Регрессионные модели устанавливают непосредственно связь между некоторой величиной и влияющими на нее факторами. Например, часто рассматривают регрессионные зависимости между урожайностью и дозами внесенных удобрений, урожайностью и уровнями показателей химического состояния почв и т.д. Строить такие модели относительно просто, однако они обладают рядом существенных недостатков. В первую очередь, получаемые эмпирические зависимости трудно экстраполировать. Кроме того, при изменении условий иногда меняется сам вид формул, которые описывают экспериментальный материал.

Имитационные модели основаны на выдвижении некоторых предположений о поведении моделируемой системы с последующей проверкой не самих предположений, а получаемых с помощью моделей результатов.

Третий вид моделей - процессные - предполагает представление явления как совокупности микропроцессов, построения моделей каждого из этих микропроцессов, а затем составления из них синтетической модели, описывающей явление в целом /53/. Достоинства таких моделей заключаются в детальности описания рассматриваемого явления и неизменности входящих в модели

формул для широкого диапазона условий. Однако они существенно сложнее регрессионных и, как правило, для их построения необходимы ЭВМ. Кроме того, в настоящее время не для всех почвенных микропроцессов известны математические модели, поэтому эффективнее всего комбинировать процессные модели с регрессионными.

Построение процессных математических моделей при исследовании химических процессов в почвах оказывается весьма действенным средством. Использование этого вида моделирования в химии почв перспективно не только в научном плане, но и открывает большие возможности для решения прикладных задач.

I.2. Идентификация основных понятий термодинамики применительно к рассмотрению равновесий в почвах

Взаимодействия отдельных составляющих почвы могут быть описаны с помощью эмпирических уравнений. Такое регрессионное моделирование почвенных микропроцессов используется довольно часто, например, для описания изотерм ионного обмена, функционирования почвенной биоты и т.д. Однако необходимость для этого большого объема экспериментального материала и, главное, узкая область применения каждого эмпирического уравнения делают предпочтительным использование другого подхода – термодинамического. Справедливость термодинамических уравнений в широком диапазоне изменения составов фаз обоснована экспериментально для многих физико-химических систем. Заманчиво применять их и к почвам. Для этого, в первую очередь, необходимо произвести идентификацию основных понятий термодинамики применительно к интересующим нас объектам /73/.

Одним из наиболее важных является понятие "система". Термодинамическая система – это тело (совокупность тел), способное (способных) обмениваться с другими телами энергией и веществом /83/. Границы такой совокупности тел могут быть как реальные, так и воображаемые. В качестве термодинамической системы можно рассматривать, например, почвенный образец, почвенный горизонт или просто некоторый объем в почвенном профиле. Он может обмениваться энергией (например, путем теплопередачи) или веществом (миграция растворов, твердых частиц или газов) с окружающей средой или другими горизонтами, объемами почвы, грунтовыми водами и т.д.

Другое основное понятие термодинамики – "фаза". Одно из его определений гласит: фаза – это часть системы, характеризую-

щаяся однородностью химического состава и физического состояния /89/. Таким образом, строго говоря, почва состоит из очень большого числа фаз. Действительно, если газовая и жидкая фаза во всей системе, например, в почвенном образце, имеют относительно однородный химический состав, то в отношении твердых фаз дело обстоит гораздо сложнее, поскольку, если быть точными, каждый почвенный минерал представляет собой отдельную фазу. Но и состав микроскопических обломков одного и того же минерала может быть разным, например, из-за наличия включений в кристаллической решетке.

Аналогичные трудности возникают при применении термодинамической терминологии и к другим дисперсным системам - гетерогенным системам с сильноразвитой поверхностью раздела фаз. Увеличение поверхности обычно обусловлено тонким измельчением вещества, образующего отдельные фазы. Более подробно обсуждение этих проблем можно найти в специальной литературе.

Однако возможен и другой подход. Впервые он применен в работах К.К.Гедройца, хотя и не был сформулирован им в явной форме. Этот подход состоит в использовании представлений об "эффективных фазах" почвы. "Эффективная фаза" - это совокупность составляющих почвы, для которых характерен определенный тип взаимодействия с другими ее составляющими /55, 135/. Способы выделения эффективных фаз могут быть различными в зависимости от типа почв и решаемых задач. Как правило, выделяют, например, одну ионообменную фазу, объединяя таким образом все составляющие почвы, для которых основным видом взаимодействия с другими фазами (в данном случае - с жидкой) является ионный обмен. При таком определении к ионообменной фазе оказываются отнесенными все алюмосиликатные минералы почв и связанное с ними органическое вещество, на котором происходит ионный обмен, вместе с самими обменными катионами.

Почвенный раствор, строго говоря, неоднороден. Из-за того, что часть воды связана с поверхностью глинистых частиц, она теряет способность гидратировать растворенные ионы. В результате концентрация несорбируемых ионов в слое раствора, прилегающем к поверхности глинистых частиц, оказывается ниже, чем в основной массе раствора (так называемая отрицательная адсорбция ионов). В тонких капиллярах объем пристеночного слоя раствора может составлять значительную часть от общего объема капилляра. Тем не менее, с позиций концепции "эффективных фаз"

почвенный раствор можно рассматривать как одну жидкую фазу.

В наибольшей степени, по-видимому, отвечает требованию однородности почвенный воздух – газовая фаза почвы, хотя и в этом утверждении есть некоторая степень условности.

Малорастворимые соли (гипс, кальцит и др.), основной тип взаимодействия которых с другими составляющими почвы – это растворение в почвенном растворе или выпадение из него в осадок, как правило, выделяют в отдельные твердые фазы.

Понятия об "эффективных фазах", конечно, во многом условны. Но условность в данном случае – это плата за те ценные результаты, которые удается получить с применением этого понятия. Вообще, как уже было сказано в разделе I.I, моделированию свойственна условность и введение "эффективных фаз" – тоже этап абстрагирования на пути от изучаемого объекта к модели.

При использовании термодинамики в почвенных исследованиях приходится применять и понятие "термодинамический параметр". Термодинамический параметр – это любая величина, характеризующая состояния термодинамической системы. Такими параметрами для почвенной системы являются температура, давление, теплоемкость, объем и т.д.

Классическая термодинамика рассматривает только равновесные процессы. Возникает вопрос, насколько понятие равновесие может быть применено к тем природным явлениям, которые происходят в почвах. По определению, равновесное состояние – это такое состояние термодинамической системы, при котором параметры ее при постоянных внешних условиях остаются неизменными во времени при отсутствии потоков (переноса через системы вещества или энергии), всякое бесконечно малое изменение внешних параметров вызывает только бесконечно малое изменение состояния системы, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние.

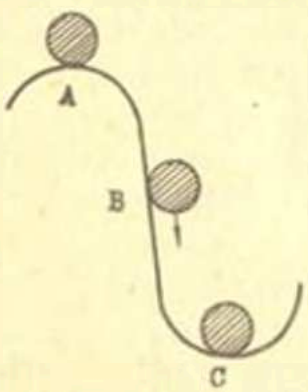


Рис.2. Модель, иллюстрирующая равновесие в механической системе.

Если состояние системы остается неизменным благодаря постоянному воздействию – переносу через систему потоков вещества или энергии, то оно называется стационарным.

Смысл этих определений можно наглядно представить себе с помощью рис.2, на котором изображена простая механическая система. Когда шарик находится в точке С, состояние системы может оставаться неизменным сколь угодно долго; если шарик немного толкнуть вправо или влево, он качнется, но после снятия внешнего воздействия опять вернется в точку С, т.е. в точке С шарик находится в состоянии истинного равновесия. В точке А он может лежать неподвижно, но при небольшом внешнем воздействии скатится вниз, т.е. условия равновесия не соблюдаются. Наконец, шарик можно удержать даже в точке В, если прикладывать к нему постоянное внешнее воздействие, например поддерживать его пальцем. Однако после снятия этого воздействия шарик неминуемо скатится. Нахождение его в точке В может быть названо стационарным состоянием системы. Система может оставаться в одном и том же состоянии и за счет кинетических факторов. Так, если ее погрузить в масло, шарик из-за увеличения вязкости среды будет перемещаться из точки В в точку С гораздо медленнее. Можно погрузить систему в расплавленную смолу или парафин, которые затем охладить. Тогда процесс движения шарика замедлится во много раз. Параметры системы будут меняться очень медленно, почти незаметно, даже если исходно шарик находился в точке В. Такие состояния называют заторможенными. В природе они встречаются очень часто. Например, растительные остатки, органическое вещество почвы не находятся в равновесии с кислородом воздуха. Но процесс окисления при обычных условиях идет очень медленно. Это состояние можно рассматривать как заторможенное. Движение такой системы к равновесию можно ускорить, "растормозить" ее, если, например, нагреть до высокой температуры. Произойдет взаимодействие органики с кислородом и образуется смесь продуктов сгорания, для которой будут соблюдаться все условия истинного равновесия.

Характерным примером равновесия в химических системах являются насыщенные растворы солей. Насыщенными по некоторому веществу называются растворы, находящиеся в равновесии с этим веществом, присутствующим в твердой фазе. Содержание вещества в таком растворе называется его растворимостью. Так, насыщенный раствор, например, поваренной соли в воде - это раствор, находящийся в равновесии с осадком $NaCl$. При неизменных внешних условиях состав фаз в системе "насыщенный раствор $NaCl$ - кристаллы $NaCl$" остается неизменным сколь угодно долго. Если

оказать на систему какое-нибудь воздействие, скажем, нагреть или охладить, то состояние ее изменится - из осадка в раствор перейдет дополнительное количество $NaCl$ или, наоборот, часть соли из раствора выпадет в осадок. После снятия внешнего воздействия содержание $NaCl$ в растворе опять вернется к прежнему уровню. Концентрация соли в таком, насыщенном, растворе и называется растворимостью хлорида натрия в воде при данных условиях (температура, давление и т.д.).

Может ли почва находится в состоянии равновесия? Ведь в природных условиях параметры, характеризующие ее состояние, непрерывно изменяются. Действительно, это так. Однако направление изменений отнюдь не случайно. В течение каждого короткого промежутка времени массообмен и теплообмен каждого конечного объема почвы с окружающей средой можно считать пренебрежимо малым, вследствие чего этот объем можно рассматривать как термодинамическую изолированную систему /73/. А согласно второму закону термодинамики любая изолированная система стремится к состоянию равновесия. Таким образом, изменения параметров, характеризующих термодинамическое состояние объема почвы в каждый момент времени, направлены к тому, чтобы привести его в состояние равновесия. Однако в следующий момент запас энергии и вещества в системе может измениться под влиянием внешних воздействий. В результате система будет стремиться уже к новому равновесному состоянию, и так далее.

Таким образом, в каждый момент времени направление изменения параметров, характеризующих состояние объема почвы, будет определяться гипотетическим равновесным состоянием. К.К.Гедройц /I4/ отмечал, что "состояние равновесия для почвенной системы есть предельное состояние, к которому она постоянно стремится и которого, по всей вероятности, вообще не достигает; степень близости почвенного раствора к состоянию, соответствующему состоянию равновесия почвенной системы, находится в зависимости от скорости растворения почвенных соединений, т.е. от химического и механического состава почвы, и от степени непостоянства внешних условий, влияющих на растворимость".

Аналогичная точка зрения высказана В.И.Вернадским /8/: ..."почва представляет собой среду, находящуюся непрерывно в состоянии изменяющегося и неустановившегося химического равновесия".

Классическая термодинамика рассматривает только равновесные состояния систем, в то время как в реальных условиях почвенная система хоть и стремится в каждый момент к гипотетическому равновесному состоянию, но никогда его не достигает. Поэтому для количественного описания почвенных процессов приходится действовать следующим путем: вначале рассматривают предельное, равновесное состояние системы, для чего используют аппарат термодинамики, а затем /I4/ рассматривают путь и скорость движения системы от исходного состояния к конечному, т.е. кинетику процесса, применяя аппарат химической кинетики.

I.3. Построение термодинамических уравнений, описывающих равновесия взаимодействия фаз почвы

Подробное изложение термодинамического подхода к описанию равновесий массообмена фаз можно найти в специальных руководствах (например, /89/). Здесь же остановимся только на некоторых следствиях, вытекающих из основных законов термодинамики. Одно из них состоит в том, что в системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, условием равновесия является достижение некоторого минимального значения изобарного изотермического потенциала. Для химических взаимодействий это условие может быть записано через величины химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции. Так, для взаимодействия

$$n_B B + n_C C \rightleftharpoons n_D D + n_E E,$$

где B и C – исходные вещества, D и E – продукты реакции, а n_B, n_C, n_D, n_E – стехиометрические коэффициенты, в состоянии равновесия соблюдается следующее соотношение:

$$n_B \mu_B + n_C \mu_C - (n_D \mu_D + n_E \mu_E) = 0 \qquad (I.I)$$

Здесь $\mu_B, \mu_C, \mu_D, \mu_E$ – химические потенциалы соответствующих веществ. Для идеальных растворов химический потенциал i-го компонента выражается через его химический потенциал в стандартном состоянии μ_i° и концентрацию компонента m_i:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln m_i$$

Для реальных растворов это соотношение оказывается неприменимым вследствие химического взаимодействия компонентов о растворителем и между собой. Чтобы связать между собой различные свойства реальных растворов, Г.Льюис предложил ввести новую величину, называемую термодинамической активностью, которая представляет собой вспомогательную термодинамическую функцию,

в суммарной форме характеризующую способность компонента участвовать в тех или иных взаимодействиях.

Одно из определений термодинамической активности /83/ гласит: термодинамическая активность - это безразмерная величина A, определяемая для вещества B в данной фазе равенством:

$$\ln a = \frac{\mu_B - \mu_B^\circ}{RT} .$$

Встречается и другая формулировка этого определения: активностью называется величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения делает их применимыми для реальных систем. Следует иметь в виду, что эта формулировка справедлива только для уравнений, непосредственно описывающих равновесия.

Понятие активности само по себе не вскрывает причин отклонения растворов от идеальности: это формальный прием. Однако он оказался весьма полезным и получил большое распространение. С использованием понятия активности химический потенциал компонента "i" реального раствора может быть представлен в виде:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i , \qquad (I.2)$$

где a_i - активность компонента "i" - безразмерная величина (подробно этот вопрос рассмотрен, например, в /79,89/). С учетом (I.2) уравнение (I.I) можно преобразовать:

$$n_B\mu_B^\circ + n_B RT \ln a_B + n_C\mu_C^\circ + n_C RT \ln a_C - (n_D\mu_D^\circ + n_D RT \ln a_D + n_E\mu_E^\circ + n_E RT \ln a_E) = 0$$

или

$$\frac{a_D^{n_D} \cdot a_E^{n_E}}{a_B^{n_B} \cdot a_C^{n_C}} = e^{-\frac{n_D\mu_D^\circ + n_E\mu_E^\circ - n_B\mu_B^\circ - n_E\mu_E^\circ}{RT}} \qquad (I.3)$$

Величина в правой части полученного уравнения зависит только от температуры. При постоянной температуре она представляет собой постоянную, называемую термодинамической константой равновесия:

$$\frac{a_D^{n_D} \cdot a_E^{n_E}}{a_B^{n_B} \cdot a_C^{n_C}} = K \qquad (I.4)$$

Уравнение (I.3) связывает между собой активности компонентов системы в состоянии равновесия и позволяет рассчитывать равновесный состав систем. В частности, оно используется для расчета растворимости солей, равновесий ионного обмена и т.д. Применяя его, нельзя забывать, что термодинамическая константа равновесия, как видно из уравнения (I.3), является функцией от

температуры. В термодинамике в качестве стандартной принимают температуру 25 °С (298, I5 °К) и именно для нее чаще всего приводят значения констант в справочной литературе. Можно производить вычисления и при любых других температурах, но для этого необходимо специально вычислять требуемые значения констант.

В последнее время метод активности находит в почвоведении самое широкое применение, которое подробно рассмотрено в работе /48/. Этот метод является основой для расчета химических равновесий в почвах при математическом моделировании почвенных процессов. Кроме того, он представляет собой теоретическую базу для использования при анализе природных вод, водных вытяжек из почв и почвенных растворов ионоселективных электродов, которые все шире внедряются в практику почвенных исследований. Предложены методики, например, экспресс-диагностики степени солонцеватости почв по результатам определения активности натрия в почвенных пастах или суспензиях с помощью ионоселективных электродов /5I, 86/. Особое значение приобретает метод активности для почвоведов, агрохимиков и физиологов растений благодаря тому, что,по имеющимся данным /6, I22/, поглощение питательных элементов растениями определяется не концентрациями этих элементов, а их активностями в почвенных растворах и питательных средах (при этом сам характер зависимости количества поглощенного элемента от его активности в растворе обусловлен сочетанием параметров физических и химических свойств почв, на которых растут растения /I22/). Токсичность для растений Al , Cd и других металлов также связывают с уровнями активности их ионов в питательных средах /I44, I45/.

I.4. Порядок применения понятий и методов термодинамики для описания химических процессов в почвах

При моделировании чрезвычайно важным этапом работы является проверка модели, поскольку "как разработчик модели, так и пользователи легко проникаются к ней доверием в тот момент, когда она начинает вызывать у них впечатление реальности"/87/. А применение непроверенной модели для прогнозных расчетов может привести к самым неожиданным результатам.

Почвенная система существенно сложнее тех систем, с которыми, как правило, работают, например, в области неорганической и физической химии. С позиций химической термодинамики почва представляет многофазную дисперсную систему /I34/ и из-

вестные методы анализа позволяют определить в ней лишь некоторый усредненный состав фаз. Для таких систем аппарат термодинамики в настоящее время еще недостаточно разработан. Введение представлений об эффективных фазах существенно облегчает рассмотрение, однако вносит в него элемент условности. Положение осложняется тем, что при исследовании почвенной системы часто приходится иметь дело с концентрированными растворами электролитов в жидкой фазе и твердыми растворами в качестве твердых фаз. В таких случаях вычисление входящих в термодинамические уравнения активностей компонентов приходится осуществлять с помощью различных полуэмпирических выражений.

Поэтому возможность использования тех или иных термодинамических уравнений для расчета равновесий в почвах требует предварительной проверки. Проверка должна проводиться на экспериментальном материале, полученном в опытах с хорошо контролируемыми условиями. Например, если рассматривается метод расчета растворимости, опробованный для более простых систем, включающих растворы с низкой концентрацией электролитов, то перед его использованием для засоленных почв, в первую очередь, необходимо выяснить применимость метода к системам с концентрированными растворами. Затем, поскольку метод разработан для низкодисперсных систем, следует проверить его на результатах опытов с почвами. И только после этого можно переходить к применению рассматриваемого метода для прогнозных расчетов. Без такой проверки расчеты будут необоснованными.

Глава 2. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ И CO_2 В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

2.I. Методы вычисления активностей ионов и солей в растворах

Основную трудность при использовании термодинамических уравнений представляет расчет входящих в них величин активностей компонентов. Активность чистого вещества в стандартном состоянии (давление I атм и температура 25^0) в термодинамике принимают равной I. При очень низких концентрациях растворов их свойства приближаются к тем, которые приписывают "идеальным растворам", и активность становится численной равной моляльной концентрации (моляльная концентрация – количество молей иона или соли, приходящееся на I кг растворителя; для водных растворов размерность моляльности – моль/кг H_2O). Для более концентрированных растворов такое соответствие нарушается. В качестве меры отклонения активности от концентрации используют величину коэффициента активности:

$$\gamma_i = a_i / m_i , \qquad (2.I)$$

где m_i – моляльная концентрация иона или соли, γ_i – коэффициент активности. Так как активность величина безразмерная, то коэффициент активности должен иметь размерность кг H_2O/моль /79/. При небольших концентрациях – до 2–3 моль/кг H_2O – моляльные концентрации численно близки к молярным (моль/л); различия между ними в этом диапазоне концентраций не превышают I–3 %. Поэтому на практике для расчетов по (2.I) обычно предпочитают использовать молярности (C_i).

При расчете ионообменных равновесий активности ионов иногда вычисляют, выражая концентрации ионов в мольных долях. Значения коэффициентов активности при этом, естественно, оказываются другими (так называемые рациональные коэффициенты активности).

Для измерения активности иона необходимо определить изменение термодинамических функций раствора при добавлении или удалении из него ионов одного знака. Поскольку сделать этого не удается, то, строго говоря, измерить активность индивидуального иона нельзя. Отклонения от идеальности, свойственные поведению анионов и катионов в растворах, можно усреднить, вводя понятие о средних ионных активностях солей $a_\pm$ и сред-

них ионных коэффициентах активности $\gamma_{\pm}$:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \qquad (2.2)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}, \qquad (2.3)$$

где a_+, a_- и γ_+, γ_- – соответственно активности и коэффициенты активности катионов и анионов, а ν_+, ν_- – их количества, образующиеся при диссоциации одной молекулы соли.

Активности солей в растворах могут быть измерены при помощи целого ряда экспериментальных методик, в основе которых лежит измерение изменений каких-либо термодинамических характеристик систем (например, давления паров воды над растворами) при добавлении соли в систему. Все они достаточно трудоемки, но, тем не менее, накоплен довольно большой фактический материал по результатам таких измерений в различных водносолевых системах /80/. Разработаны и методы расчета средних ионных коэффициентов активности солей. Для концентрированных растворов они используют различные полуэмпирические приближения /9, 65/.

Однако в расчетах, связанных с солевыми равновесиями в почвах, по-видимому, предпочтительнее исходить из представлений об индивидуальных активностях ионов, несмотря на условность такого понятия, поскольку эти представления используют при рассмотрении равновесий ионного обмена, а также при исследовании состава почвенных растворов и водных вытяжек из почв с помощью ионоселективных электродов, обеспечивающих получение данных именно об активностях ионов.

"Измерение" активностей ионов с помощью ионоселективных электродов в действительности представляет собой лишь сравнение активностей ионов в анализируемом растворе с активностями в стандартных растворах, значения которых взяты в качестве так называемой "условной шкалы активности иона". Приводимые в литературе "шкалы" получены путем вычисления активности ионов по уравнению (2.2), исходя из экспериментальных данных по активностям солей и принятого достаточно произвольно способа расчета активности одного из ионов (как правило Cl^-). Один из наиболее часто применяемых приемов (так называемый среднесолевой метод) состоит в принятии предположения о том, что в водном растворе KCl активность ионов Cl^- равна активнос-

ти ионов K^+. Исходя из экспериментальных данных по активности KCl и уравнения (2.2) вычисляют значения активностей ионов K^+ и Cl^- для каждого значения концентрации KCl и используют их в качестве условных шкал активности для этих ионов. Затем, приняв, что в растворе NaCl активность Cl^- такая же, как и в растворе KCl с той же концентрацией, с помощью уравнения (2.2) вычисляют шкалу активностей Na^+ и т.д. Иногда для активности Cl^- в растворах солей принимают и другие зависимости, поэтому существует несколько шкал a_{Cl^-}, а, следовательно, и шкал активности других ионов. Одной и той же концентрации иона в стандартном (или анализируемом) растворе в случае принятия той или иной шкалы будут соответствовать разные значения a_i.

Применение ионоселективных электродов в практике почвенных анализов в любом случае требует разработки методик пересчета активностей ионов в их концентрации (а также и решения обратной задачи) для сопоставления получаемых результатов измерений с имеющимся обширным литературным материалом по концентрациям солей в природных водах, водных вытяжках из почв и в почвенных растворах. Не располагая методикой пересчета, таких сопоставлений делать нельзя, так как величины активностей и концентраций численно существенно отличаются друг от друга. Например, в водных вытяжках из засоленных почв коэффициенты активности Na^+ составляют 0,6–0,9 /52/, а для двухзарядных катионов они могут быть значительно меньше.

Таким образом, во-первых, методы "измерения" активностей ионов должны быть обязательно дополнены методами их вычисления; во-вторых, в связи с условностью таких расчетов, необходимы критерии, по которым можно было бы судить о приемлемости результатов применения того или иного метода.

Основной критерий в данном случае – выполнимость термодинамических соотношений, описывающих взаимодействия компонентов в системах, при подстановке в них рассчитанных значений активности. Для этого, в частности, могут быть использованы данные по средним ионным активностям солей в растворах, поскольку эти данные получены путем измерения термодинамических характеристик систем с последующим вычислением $\gamma_\pm$ с помощью термодинамических уравнений /9/. В качестве вспомогательного материала для проверки могут быть привлечены и результаты измерений, проведенных с помощью ионоселективных

электродов, однако в этом случае надо принимать во внимание приведенные выше соображения относительно соответствия условных шкал активности ионов проверяемому методу расчета.

В соответствии со статистической теорией растворов, разработанной П.Дебаем и Е.Хюккелем в 1923 г., отклонения ионных растворов от идеальности связаны с электростатическим взаимодействием между ионами. В качестве меры интенсивности такого взаимодействия принята так называемая ионная сила раствора, равная полусумме произведений концентраций ионов, выраженных в моль/кг H_2O, на квадраты их зарядов:

$$I = \frac{1}{2}\left(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \ldots + m_i z_i^2\right). \qquad (2.4)$$

Здесь I – ионная сила, моль/кг H_2O; $m_1, m_2, \ldots, m_i$ – моляльные концентрации ионов; $z_1, z_2, \ldots, z_i$ – их заряды.

Полученная Дебаем и Хюккелем зависимость коэффициентов активности от ионной силы описывается уравнением

$$-\lg \gamma_i = \frac{z_i^2 A\sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B\sqrt{I}}, \qquad (2.5)$$

где γ_i – коэффициент активности иона "i", A и B – константы, значения которых для водных растворов зависят только от температуры (при 25° A =0,509, B =0,329·10^{10}; при 20° A =0,505, B =0,328·10^{10}. a_i° – так называемый ионный радиус, выраженный в метрах. В разбавленных растворах, при малых I, второе слагаемое в знаменателе выражения (2.5) становится пренебрежимо малым по сравнению с I и (2.5) превращается в предельный закон Дебая:

$$-\lg \gamma_i = z_i^2 A\sqrt{I} \qquad (2.6)$$

Статистическая теория растворов не позволяет вычислить ионный радиус a_i° и эту величину приходится рассматривать как константу, значение которой можно подобрать только эмпирически. Один из вариантов использования (2.5) состоит в принятии a_i° = =3,04·10^{-10}м для всех ионов, т.е. $a_i^\circ B = I$ (так называемое уравнение Гюнтельберга). Килландом /123/ значения a_i° были вычислены (подобраны) исходя из самих экспериментальных данных по средним ионным коэффициентам активности солей до ионной силы 0,2 моль/л с помощью среднесолевого метода расчета. Величины a_i оказались равными: для Na^+, HCO_3^- и CO_3^{2-} – 4,5·10^{-10}м, для K^+ и Cl^- 3·10^{-10}м, для Mg^{2+} – 8·10^{-10}м, Ca^{2+} – 6·10^{-10}, SO_4^{2-} – 4·10^{-10}, H^+ – 9·10^{-10}м.

Чтобы расширить диапазон применимости (2.5), его дополняют эмпирическим поправочным членом:

$$\lg \gamma_i = -\frac{z_i^2 A\sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B\sqrt{I}} + b_i I \qquad (2.7)$$

Дейвис /103/ предложил использовать (2.7) с коэффициентами $a_i^\circ B = 1$ и $b_i = 0{,}1 z_i^2$ или $b_i = 0{,}15 z_i^2$. В последнем случае это уравнение часто записывают в следующем виде:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3\, I \right) \qquad (2.8)$$

Такие значения коэффициентов были опять же подобраны для наилучшей аппроксимации экспериментальных данных при небольших значениях ионной силы.

В литературе приводятся различные указания на диапазоны применимости перечисленных модификаций уравнения Дебая-Хюккеля. Например, вариант (2.6) Линдсей /131/ рекомендует применять для растворов с ионной силой до 0,001 моль/л, уравнения Килланда и (2.8) - до $I = 0{,}1$ моль/л. Спозито /79/ и Бэхэм /95/ рекомендуют (2.8) до $I = 0{,}5$ моль/л, некоторые другие авторы - до $I = 0{,}3$ моль/л.

В соответствии со сформулированными ранее критериями, для того, чтобы оценить возможности использования уравнений (2.5) - (2.8), можно с их помощью вычислить коэффициенты активности катиона и аниона в водных растворах солей, а затем рассчитать по уравнению (2.3) средние ионные коэффициенты активности этих солей и сравнить с экспериментальными значениями. Результаты таких расчетов приведены в табл.1 и на рис.3.

Как видно из таблицы, применение предельного закона Дебая оправдано для растворов с ионной силой до 0,001 моль/л, если допустима погрешность расчетов коэффициента активности 1%, или до $I = 0{,}01$ моль/л, если допустимая погрешность 5%. Выражение Гинтельберга дает большую погрешность в растворах хлоридов натрия и магния (см.рис.3), а уравнения Дейвиса и Килланда - в растворах сульфатов. В сульфатных растворах уравнение Гинтельберга обеспечивает вычисление $\gamma_\pm$ с погрешностью не более 5% вплоть до ионной силы 1,2 моль/л, зато в хлоридных уже при $I = 0{,}1$ моль/л в растворе $MgCl_2$ дает 10% ошибки.

Таким образом, использование уравнения Гинтельберга для расчета активности натрия и в сложных многокомпонентных раст-

Таблица I

Погрешности расчета $\delta_{\pm}$ некоторых солей в растворах (25°)

Соль	Метод расчета	I, моль/л						
		0,001	0,01	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2
NaCl	а	-0,2	-1,4	-11	-26	-40	-50	-58
	б	-0,1	-0,3	-3,0	-7,0	-11	-14	-17
	в	-0,1	-0,1	-1,7	-4,2	-7,0	-10	-12
	г	-0,1	0,0	0,5	3,3	10	18	26
	д	-0,1	-0,2	0,6	1,5	2,7	3,3	3,7
Na_2SO_4	а	-0,2	- 2,0	-18	-39	-56	-67	-74
	б	0,0	-0,4	-1,9	-3,5	-3,2	-1,9	-1,0
	в	0,0	0,4	2,8	6,2	12	17	23
	г	0,3	0,4	5,3	19	48	85	134
	д	-0,1	-1,0	-2,0	-1,8	-1,9	-2,5	-3,7
$MgCl_2$	а	-0,3	-3,8	-25	-47	-67	-77	-84
	б	-0,1	-1,7	-10	-17	-26	-33	-38
	в	0,0	0,1	0,0	1,1	-2,0	-5,9	-10
	г	0,2	1,0	-3,5	2,1	12	27	43
	д	-0,1	-0,6	-2,6	1,5	0,0	-2,7	3,0
$MgSO_4$	а	-0,7	-4,6	-30	-59	-79	-88	-93
	б	-0,2	-0,5	-0,3	1,0	2,4	4	1,6
	в	0,2	2,9	22	49	78	102	107
	г	-0,1	0,9	15	54	138	270	433
	д	-2,8	-10,2	-11,3	-3,1	-3,1	3,8	-7,4

Примечание: а - расчет по уравнению (2.6); б - по (2.5) с $a^{\circ}B = 1$; в - по (2.5) с индивидуальными значениями a_i° для каждого иона /123/; г - по (2.8); д - с помощью варианта МИП /57/.

творах приведет к получению завышенных результатов. Интересно, что вариант уравнения Дейвиса с $\beta_i = 0,1 z_i^2$ для сульфатных систем оказывается несколько более точным, чем рекомендуемое в литературе (2.8), однако и он лишь немногим улучшает положение.

Противоречивость рекомендаций различных авторов по поводу применимости уравнений (2.5)-(2.8), очевидно, связана, во-первых, с тем, что они не всегда учитывают влияние состава

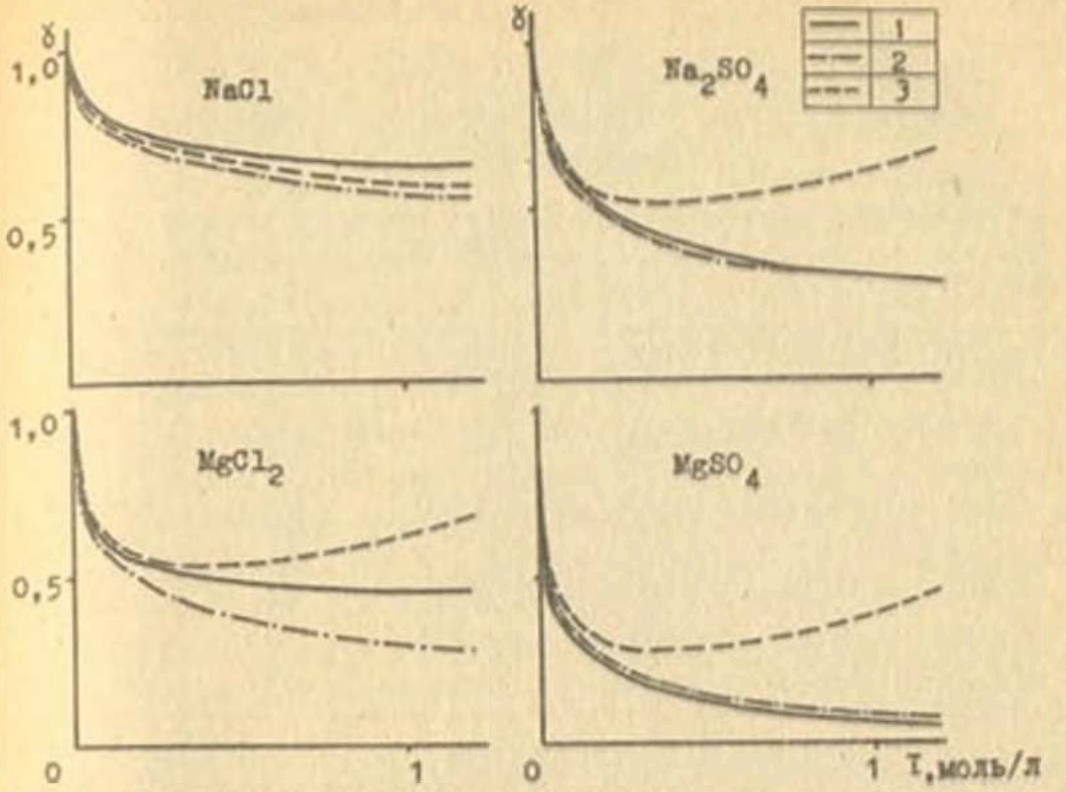


Рис.3. Зависимость средних ионных коэффициентов активности солей от ионной силы раствора:
I – экспериментальные данные; 2 – расчет по уравнению Гинтельберга; 3 – расчет по уравнению Дейвиса (2.8).

раствора на результаты расчета активности. Во-вторых, в зависимости от рассматриваемых задач, исходят из различных оценок допустимой погрешности вычислений – чем менее точными они могут быть, тем шире диапазон применимости того или иного уравнения. По-видимому, правильнее всего при выборе уравнения ориентироваться именно на допустимую погрешность вычислений, в частности, используя табл.I.

Пример использования для проверки справедливости (2.5)-(2.8) результатов измерений, проведенных с помощью ионоселективных электродов, показан в табл.2. При построении этой таблицы принято во внимание, что "измеренные" значения активностей ионов, как уже было отмечено выше, существенно зависят от принятой шкалы. Соответствие результатов вычислений экспериментальным данным и в этом случае оказывается удовлетворительным только для разбавленных растворов.

Для уравнения (2.7) могут быть найдены и другие значения входящих в него эмпирических констант, которые обеспечат лучшее соответствие результатов расчета с опытными данными. На-

Таблица 2.

Измеренные с помощью ИСЭ (в знаменателе) и рассчитанные (в числителе) значения активности иона натрия в растворах /57/

$C_{Na_2SO_4}$, моль/л	I, моль/л	Активность Na^+			
		а	б	в	г
0,005	0,015	0,0090 / 0,0092	0,0090 / 0,0092	0,0089 / 0,0092	0,0089 / 0,0092
0,005	0,075	0,040 / 0,039	0,040 / 0,039	0,040 / 0,040	0,038 / 0,040
0,05	0,50	0,072 / 0,066	0,075 / 0,067	0,076 / 0,068	0,070 / 0,068
0,25	0,75	0,29 / 0,22	0,34 / 0,24	0,33 / 0,24	0,27 / 0,25
0,50	1,50	0,53 / 0,37	0,74 / 0,43	0,62 / 0,42	0,47 / 0,43

Примечание. Расчет проведен: а - по уравнению (2.5) с $a^{\circ}B = 1$; б - по (2.7) с $a^{\circ}B = 1$ и $b_i = 0{,}1 z_i^2$; в - по (2.5) с индивидуальными значениями ионных радиусов для каждого иона; г - с помощью модели ионных пар.

пример, для растворов хлоридов и сульфатов кальция, магния и натрия с ионной силой до 0,5 моль/л можно находить $\gamma_\pm$ с погрешностью не более 20%, если выбрать $a_i B = 1{,}075$, а $b_i = 0{,}536 z_i^2$ /57/. Такую точность можно считать приемлемой только при оценочных вычислениях.

Для повышения точности расчетов применительно к концентрированным растворам солей вместо статистической теории растворов Дебая-Хюккеля был предложен другой подход, основанный на некоторых представлениях о характере взаимодействия частиц в растворах. В соответствии с этими представлениями при сближении ионов противоположного знака в растворе могут образоваться сравнительно устойчивые ассоциаты - "ионные пары". Количественные теории ассоциации ионов были предложены в 1924 г. В.К.Семенченко, а затем, в 1926 г. Н.Бьеррумом /75/. Ассоциация приводит к снижению концентраций свободных ионов и, тем самым, вызывает существенно большие отклонения поведения частиц в растворах от идеального, чем это предполагалось теорией Дебая-Хюккеля. При этом, по мнению Бьеррума, граница между

свободными и ассоциированными ионами может быть проведена только достаточно произвольно. По химическому строению ионные пары (можно предположить и возможность дальнейшей ассоциации ионов с образованием ионных тройников и квадруполей) рассматривают как внешнесферные комплексы /105/, которые не могут быть выделены из растворов. Более того, их концентрации практически не удается определить однозначно, хотя сведения об ассоциации ионов в растворах электролитов подтверждены различными методами – кондуктометрией, потенциометрией, рамановской спектроскопией и т.д. /100/. Гаррелс, Томпсон /111/ предположили, что связывание части ионов в ионные пары является основной причиной снижения активности этих ионов. В соответствии с концепцией этих исследователей для расчета активности находят содержание в растворе полностью диссоциированных частиц ("свободных ионов") путем вычитания из общей концентрации ионов, определяемой обычными аналитическими методами ("аналитической концентрации"), количеств ионов, связанных в ионные пары.

В природных водах и почвенных растворах в качестве основных ассоциатов рассматривают ионные пары $CaSO_4^\circ$, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^\circ$, $MgSO_4^\circ$, $MgCO_3^\circ$, $MgHCO_3^+$, $NaSO_4^-$, $NaCO_3^-$, $NaHCO_3^\circ$. Активность иона рассчитывают, умножая найденную концентрацию диссоциированного иона на коэффициент активности, который определяют по формуле (2.7). При этом величину ионной силы раствора находят по концентрациям полностью диссоциированных ионов и заряженных ионных пар. Эта "эффективная ионная сила" всегда меньше формального значения, рассчитываемого по аналитическим концентрациям /39/. Содержание ионных пар определяют с использованием выражений для их констант устойчивости – констант равновесия реакции ассоциации (иногда применяют и обратные им величины – константы нестойкости ионных пар). Например, для ионной пары $NaSO_4^-$, которая образуется из ионов Na^+ и SO_4^{2-}

$$Na^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons NaSO_4^-$$

константа устойчивости определяется выражением:

$$K_{NaSO_4^-} = \frac{a_{NaSO_4^-}}{a_{Na^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \qquad (2.9)$$

Аналогично построены выражения и для констант устойчивости других ионных пар. В работах обычно приводят не сами значения

констант, а их логарифмы, взятые с обратным знаком, которые обозначают символом pK (табл.3).

Таблица 3.

Значения логарифмов констант устойчивости основных ионных пар /91,97/

Катион	Анион		
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
Ca^{2+}	3,20	I,26	2,3I
Mg^{2+}	3,40	I,I6	2,26
Na^+	I,27	-0,25	0,72

Изложенные выше представления получили название модели ионных пар (МИП). Полная система уравнений МИП включает в себя, во-первых, выражения для полных концентраций ионов в растворе. Например для натрия:

$$C_{Na} = C_{Na^+} + C_{NaSO_4^-} + C_{NaHCO_3^0} + C_{NaCO_3^-} \qquad (2.10)$$

Во-вторых, выражения для констант устойчивости ионных пар - типа уравнения (2.9). В-третьих, выражение для расчета коэффициентов активности свободных ионов и заряженных ионных пар, например, (2.7). Решая систему уравнений, вычисляют активности свободных ионов в растворе. Если с помощью МИП предполагается рассчитывать растворимость солей, равновесия ионного обмена, равновесия с участием растворенного CO_2, то эту систему дополняют уравнениями для констант равновесия перечисленных процессов.

Расчеты с помощью МИП достаточно трудоемки, причем непосредственные итерационные вычисления не всегда оказываются успешными /24,I02/. Для преодоления вычислительных трудностей предложены более совершенные методы решения системы уравнений модели, а расчеты проводят с помощью ЭВМ.

Существует довольно много вариантов программ для ЭВМ для вычисления активностей ионов в почвенных растворах и расчета равновесий в почвах, разработанных, как в нашей стране /40, 4I/, так и за рубежом (программы HALTAFALL , COMICS , REDEQL , WATCHEM , GEOCHEM и др., /95/). Принципы их построения, в основном, схожи. Однако по поводу значений констант и вида функций, входящих в математическую формулировку МИП, единого

мнения в литературе нет. Существующие варианты модели различаются: I) по принятым значениям констант нестойкости ионных пар; 2) по тому, какие зависимости от эффективной ионной силы выбраны для нахождения коэффициентов активности заряженных частиц (ионов и ионных пар) и нейтральных ионных пар. При использовании каждого варианта принципиально важной является его проверка путем расчета величин, поддающихся непосредственному точному экспериментальному определению. Например, ранние модификации МИП /I49/ позволяли получить удовлетворительное соответствие результатов расчета с экспериментом только для разбавленных растворов - до ионной силы 0,I5 моль/л. Следующее "поколение" МИП оказалось пригодным для растворов с ионной силой до 0,3 моль/л /98/. А один из последних вариантов /57/ обеспечивает, например, не более чем I2%-ное расхождение вычисленных и измеренных активностей ионов натрия в растворах с ионной силой до I,2 моль/л. Он реализован в виде программы для ЭВМ "LIBRA" /42/. Пример его применения и показан в таблицах I, 2. В табл.4 приведены результаты расчетов с помощью этого варианта МИП активности Na^+ в почвенных растворах из образцов сульфатного солончака (данные анализов взяты из работы /I02/) и модельных растворов, составы которых соответствуют почвенным растворам некоторых сульфатно-хлоридно-засоленных почв. Соответствие расчетных и измеренных величин оказывается удовлетворительным.

Исходя из этого может быть решена и обратная задача: определение концентрации Na^+ по измеренной его активности и известным аналитическим концентрациям других ионов в растворе. Практически эта задача решается путем подбора такой концентрации Na^+, чтобы рассчитанная по МИП активность совпала с измеренной. Подбор может выполняться автоматически при помощи ЭВМ. Погрешность определения концентрации по активности примерно соответствует погрешности расчета активности по концентрации.

В почвенных растворах, особенно из гумусовых горизонтов почв, могут присутствовать не только неорганические, но и органические компоненты, в частности, анионы гумусовых и фульвокислот /I50/. Одним из свидетельств присутствия таких компонентов является наблюдаемое несоответствие между суммарными содержаниями неорганических катионов и анионов, которое, например, в почвенных растворах из гор A_I черноземов обыкно-

Таблица 4.

Расчетные (с помощью МИП) и измеренные (ИСЭ) значения активности иона Na^+ в модельных (I–5) и почвенных (6–I4) растворах /57/

№	Состав раствора, моль/л · 10^3						Ионная сила, моль/л	$a_{Na^+} \cdot 10^3$	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-		изм.	расч.
I	3,20	I29,35	356,I0	0,I2	I59,65	30I,90	0,9I	2I9	2I8
2	2,06	48,24	295,50	0,I2	II7,64	I60,82	0,56	I86	I87
3	0,97	22,70	I39,06	0,I2	55,36	75,68	0,27	43	97
4	0,I9	4,59	27,8I	0,I2	II,07	I5,I4	0,05	22	23
5	I,5I	60,87	2I4,64	0,I2	98,66	I42,07	0,50	I4I	I40
6	I,48	I,33	45,09	8,44	2I,70	0,0	0,07	43	35
7	3,50	3,55	I02,I7	2,82	57,55	I,37	0,I8	72	7I
8	6,6I	5,76	I33,40	I,89	76,30	3,I0	0,25	88	90
9	II,27	9,I7	I86,64	I,53	I04,34	3,I7	0,35	I20	I20
I0	2,29	2,I7	64,60	7,7I	33,03	3,88	0,I2	46	48
II	0,95	I,08	84,75	4,64	44,75	3,55	0,I4	64	6I
I2	0,90	0,65	63,II	7,09	3I,23	3,38	0,I0	44	47
I3	I,II	I,II	9,66	5,22	2,22	–	0,02	6,3	8,5
I4	0,95	I,56	I8,I2	6,I6	4,72	9,30	0,03	I6	I5

венных, может достигать 30–60% /I38/. Органические ионы являются сильными комплексообразователями и поэтому оказывают значительное влияние на активность неорганических компонентов. В исследованных в работе /I38/ почвенных растворах из гумусового горизонта черноземов в составе ионных пар, как показали расчеты, должно находиться 68–80% Ca^{2+} и Mg^{2+}, причем 9I–97% от этого количества катионов связаны с органическими анионами. Измеренные активности кальция оказались примерно в 3 раза, а натрия – в I,I раза меньше тех значений, которые принимали бы эти величины в отсутствие органических ионов.

Такое существенное влияние на активность катионов растворенных органических веществ, по-видимому, следует иметь в виду, в первую очередь, при интерпретации данных анализов растворов, проведенных с помощью ионоселективных электродов. Необходимо учитывать комплексообразование и при мелиоративном прогнозировании, так как, например при гипсовании солонцовых почв, мелиорирующее действие ионов кальция за счет связывания

их органическими анионами будет снижаться /40/. И, наконец, рассмотрение миграции в почвах тяжелых металлов и микроэлементов также требует предварительного исследования комплексов, в составе которых они, в основном, и присутствуют в почвенных растворах и природных водах /141/. Для расчета активностей компонентов в присутствии органических веществ модель ионных пар необходимо дополнить выражениями для констант устойчивости комплексов неорганических катионов с органическими анионами и ввести концентрации органических ионов в выражение для ионной силы раствора. Такая модификация МИП позволила /138/ получить удовлетворительное соответствие результатов вычисления активностей Ca^{2+} и Mg^{2+} в почвенных растворах из гумусового горизонта с результатами измерений.

2.2. Взаимодействие газовой и жидкой фаз почвы

Состав почвенного воздуха формируется, с одной стороны, в ходе непрерывного обмена между газовой фазой почвы и приземным слоем атмосферы, с другой - под влиянием внутрипочвенного массообмена - дыхания корней растений, почвенных микроорганизмов и мезофауны, окисления органического вещества, взаимодействия с почвенным раствором.

Содержание компонентов газовой фазы почвы, как правило, выражают в объемных процентах. В термодинамике, обычно используют парциальные давления каждого из газов в смеси. Соотношение между этими величинами определяется законом Дальтона, в соответствии с которым:

$$P_i = P \cdot \frac{C_i}{100},$$

где C_i - процентная концентрация компонента, P_i - его парциальное давление, а P - полное давление смеси газов. Для почвенного воздуха P равно атмосферному давлению в данный момент времени. В качестве единиц измерения P пока еще, как правило, используют атмосферы (атм), хотя в Международной системе единиц за единицу давления принят паскаль (па) (101,3 килопаскаля (кПа) = 1 атм).

Концентрации газов в почвенном воздухе существенно зависят от типа почвы, глубины, температуры, влажности. Значения концентраций, как правило, находятся в следующих пределах /28/: кислорода 10-20%, азота 78-96, диоксида углерода 0,3-9%. Обязательным компонентом почвенного воздуха являются пары воды. Для почв, находящихся в анаэробных условиях, например,

периодически затопляемых или заболоченных, характерно наличие сероводорода, а иногда метана и других углеводородов. Как и в атмосферном воздухе, в газовой фазе почв присутствуют и следовые количества "благородных" газов.

Наиболее сильно варьирует в зависимости от типа почв содержание диоксида углерода. Если в атмосферном воздухе его принимают равным 0,03 % (парциальное давление - 0,0003 атм), то концентрация CO_2 в почвенном воздухе на глубинах до I м, по данным измерений, проведенных, правда, в различное время года, составляла: в каштановых почвах - 0,39-0,7% /I8/; в орошаемых каштановых - до I,5-2,4 /5/; в черноземе мощном под лесом - 0,4-I,6 /38/; черноземе обыкновенном - 0,I5-I,2 /76/; в орошаемом предкавказском черноземе - от 0,I5 до 2-4 /25/; в орошаемых сероземах - до 5, а в старооропаемых сероземно-луговых почвах - иногда и до I0 /2I/; в некоторых затопляемых почвах - до I7 % /I54/.

Хотя основные источники диоксида углерода в почвах - корни растений и микроорганизмы - сосредоточены в верхних горизонтах, содержание CO_2 обычно достигает максимума на глубине 20-50 см, а далее вниз по профилю, как правило, несколько снижается /I8/. Это связано с наличием газообмена между верхними слоями почвы и атмосферой, благодаря которому происходит аэрация поверхностного слоя почвы. В то же время CO_2, будучи тяжелее воздуха, частично стекает вниз, постепенно растворяясь в почвенном растворе или сорбируясь на минералах /35/. При орошении почв, с одной стороны, интенсифицируется выделение CO_2 микроорганизмами, с другой - оказываются закупоренными капилляры, через которые происходит выход CO_2 в атмосферу. Концентрация CO_2 в почвенном воздухе при этом существенно возрастает.

Суточные изменения CO_2 наиболее тесно связаны с температурой почвы /88/. Зависимость парциального давления CO_2 в почвенном воздухе от температуры имеет вид, показанный на рис. 4 /I04/. Приведенная на рисунке кривая получена для одного из типов почв; для других типов абсолютные значения парциального давления будут другими, однако сам характер зависимости, по-видимому, сохранится.

Компоненты почвенного воздуха способны сорбироваться на почвенных минералах и гумусе. В наибольшей степени эта способность характерна для полярных молекул - CO_2 и парообраз-

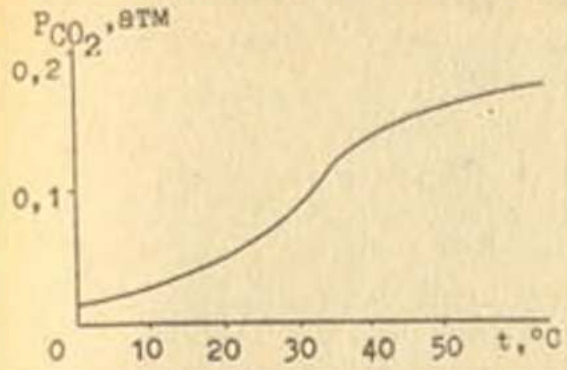


Рис. 4. Зависимость парциального давления CO_2 в почве от температуры /104/.

ной воды. Такие процессы сравнительно редко рассматривают в физической химии почв, хотя для физики почв сорбция воды и ее миграция в составе газовой фазы служат предметом самого пристального изучения.

Существенно больший интерес для понимания химических процессов в почвах представляет взаимодействие почвенного воздуха с жидкой фазой почв, в которой основную роль играют испарение-конденсация воды и растворение-высвобождение диоксида углерода. Первое из названных явлений определяет изменения концентраций компонентов почвенного раствора, его способность растворять соли; второе управляет колебаниями pH почвенного раствора и растворимостью карбонатных минералов почв.

Чтобы понять закономерности взаимодействия фаз почвы, в качестве физических моделей используют соответствующие химические системы. В частности, для рассмотрения равновесий почвенного воздуха с почвенным раствором целесообразно привлечение данных, полученных при исследовании систем "газ-раствор".

Растворимость CO_2 в водных растворах солей зависит от парциального давления CO_2, температуры и состава раствора (рис. 5, 6, 7). С увеличением парциального давления CO_2 содержание его в растворе возрастает. Нагревание уменьшает концентрацию растворенного CO_2. Добавление в раствор солей также приводит к снижению его растворимости - так называемому высаливанию CO_2.

Растворение CO_2 в водных растворах протекает в 2 этапа. На первом происходит образование гидрата диоксида углерода, на втором - образование угольной кислоты:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2O \cdot CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Хотя в растворах присутствует, в основном, гидрат CO_2, а доля собственно угольной кислоты составляет порядка 0,3% /120/.

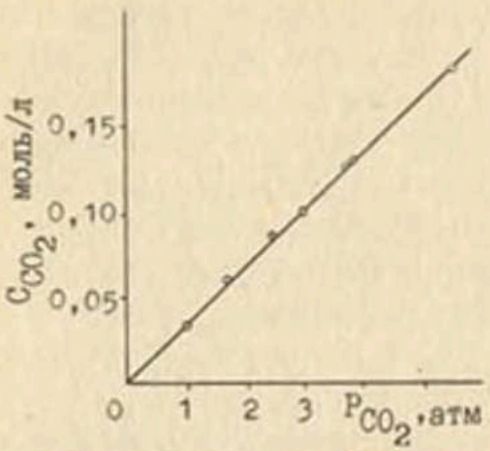


Рис.5. Зависимость растворимости CO_2 в воде от его парциального давления в газовой фазе при 25°. Точки – экспериментальные данные; прямая – расчет по уравнению (2.II).

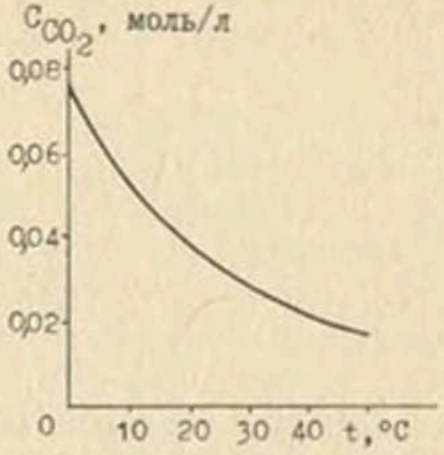


Рис.6. Зависимость растворимости CO_2 в воде от температуры при P_{CO_2} = I атм.

тем не менее для простоты принято обычно рассматривать этот процесс как одностадийный, принимая за H_2CO_3 весь растворенный CO_2. Это позволяет описывать равновесие процессов растворения-высвобождения из раствора диоксида углерода уравнением

$$K_{CO_2} = \frac{a_{H_2CO_3}}{P_{CO_2} \cdot a_{H_2O}}, \quad (2.II)$$

где K_{CO_2} – константа, P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 в газовой фазе, $a_{H_2CO_3}$ и a_{H_2O} – соответственно активности H_2CO_3 и H_2O в растворе. Активность воды в водных растворах солей с увеличением их ионной силы снижается от I до 0,98 при I ≈ 0,4-0,5 моль/кг H_2O и до 0,95 при I ≈ I,5 моль/кг H_2O /70/. Для разбавленных растворов при обычной точности расчетов можно принять $a_{H_2O} \approx$ I. Величина K_{CO_2} существенно зависит от температуры; при 25° K_{CO_2} = 3,38·I0^{-2} атм$^{-I}$ /9I/.

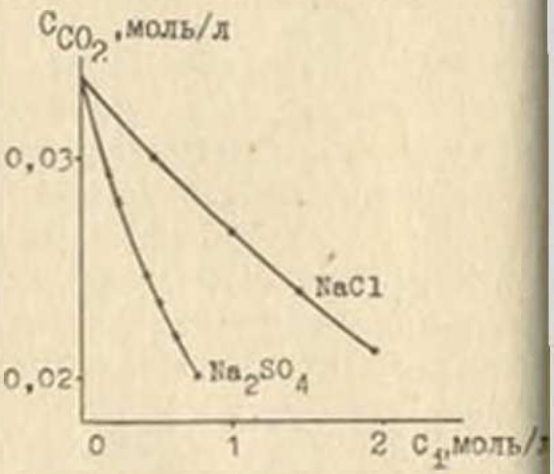


Рис.7. Растворимость CO_2 в водных растворах солей (P_{CO_2} = I атм, t = 25°).

Для разбавленных растворов коэффициент активности $\gamma_{H_2CO_3} \approx 1$. Соответствие результатов вычисления растворимости CO_2 в воде с помощью уравнения (2.II) экспериментальным данным можно проследить на рис.5. При добавлении в раствор солей картина усложняется из-за снижения коэффициента активности угольной кислоты. Для его вычисления приходится прибегать к специальным приемам /36/, так как молекула H_2CO_3 сама по себе не несет электрического заряда и уравнение Дебая-Хюккеля, полученное из статистической теории электролитов, для $\gamma_{H_2CO_3}$ неприменимо.

Угольная кислота в растворе обратимо диссоциирует на ионы, причем этот процесс протекает в две ступени:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}.$$

Равновесия диссоциации могут быть описаны уравнениями:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} \qquad (2.I2)$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \qquad (2.I3)$$

Константы равновесия K_I и K_2 при 25° принимают значения соответственно $4{,}45 \cdot 10^{-7}$ и $4{,}60 \cdot 10^{-11}$ /9I/.

Уравнения (2.II), (2.I2), (2.I3) используют для описания равновесий взаимодействия газовой и жидкой фаз почвы, а также растворимости карбонатных минералов.

В качестве примера, иллюстрирующего их применение, может быть рассмотрен расчет pH разбавленного водного раствора, не содержащего легкогидролизуемых солей (водной вытяжки из незасоленной несолонцовой почвы). Из (2.II) – (2.I3) легко показать, что искомая величина вычисляется по формуле:

$$pH = -\frac{1}{2}\lg(K_1 \cdot K_{CO_2}) - \frac{1}{2}\lg P_{CO_2} = 3{,}91 - \frac{1}{2}\lg P_{CO_2}$$

При низком содержании CO_2 в газовой фазе – в пределах, характерных для атмосферного и почвенного воздуха, результаты расчета оказываются в хорошем соответствии с данными эксперимента (разумеется, в эксперименте раствор должен находиться в равновесии с газовой фазой).

Еще один полезный вывод может быть сделан относительно зависимости от pH долей H_2CO_3, HCO_3^- и CO_3^{2-} в содержании неор-

ганического углерода в растворах. Для получения таких зависимостей необходимо решить систему уравнений из (2.12) и (2.13), уравнения материального баланса неорганического углерода в растворе:

$$m_C = m_{H_2CO_3} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}}$$

и условия электронейтральности раствора:

$$m_{H^+} = m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}}$$

Вывод зависимостей здесь приводить нет смысла - он несложен, а получаемые результаты показаны на рис.8. При низких pH преобладающей формой неорганического углерода в растворе является H_2CO_3. Как показывает расчет, доля HCO_3^- при pH = 4 составляет только около 0,4%, а CO_3^{2-} - 10^{-7}%. С возрастанием pH до 8 доля H_2CO_3 снижается и становится равной всего 2,5%, в доля HCO_3^- возрастает до 97,2%; CO_3^{2-} при этом в растворе 0,3%. Максимальной доля HCO_3^- становится при $a_{H^+}=\sqrt{K_1K_2}$, что составляет pH=8,34. При этом в растворе около 98% HCO_3. Дальнейшее возрастание pH приводит к тому, что доля H_2CO_3 становится ничтожно малой, а доля CO_3^{2-} начинает увеличиваться.

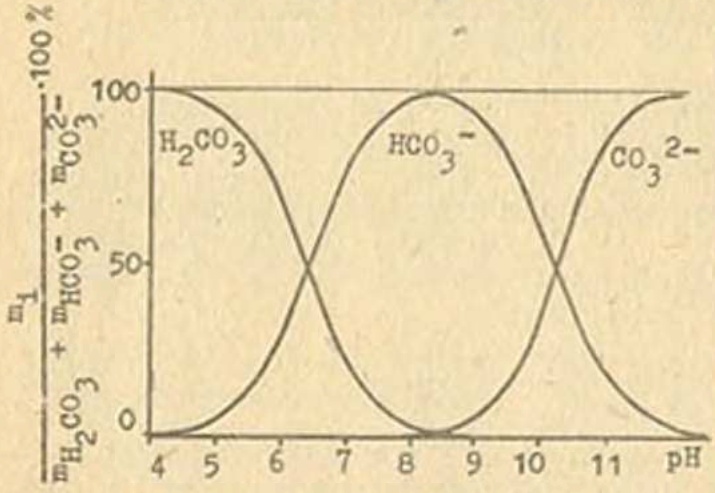


Рис.8. Соотношение между концентрациями H_2CO_3, HCO_3^- и CO_3^{2-} в воде при различных pH (25°).

Можно сделать еще один практически важный вывод о том, что в любом растворе содержатся все 3 формы неорганического углерода, однако при pH < 8,34 количество карбонат-ионов будет на уровне следов и пытаться определить его аналитически едва ли целесообразно. Аналогично при pH > 8,34 нет смысла пытаться определять в растворах H_2CO_3.

"Критическое" значение pH = 8,34 получено для разбавленных растворов. При наличии растворенных солей коэффициенты

активности ионов H_2CO_3 будут уже существенно отличаться от I и "критическое" pH будет несколько другим.

Растворимость других компонентов почвенного воздуха – O_2, N_2 может быть описана с помощью уравнений типа (2.II). Однако эти зависимости представляют для химии почв меньший интерес.

2.3. Растворимость гипса в водных растворах солей и почвенных растворах

Одной из наиболее распространенных в почвах малорастворимых солей является двухводный сульфат кальция – гипс. Он встречается в различных типах почв как в составе отдельных новообразований – налетов, выцветов, присыпок, прожилок, конкреций, так и в виде сплошных гипсоносных горизонтов, содержащих до 70% и более $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Такие горизонты подразделяют /69/ на гажевые (с кристаллами гипса размером до 0,I мм), мелко- и среднезернистые, крупнокристаллические и скальные (с кристаллами длиной более I00 мм). Кристаллы гипса имеют самую разнообразную форму – от мельчайших игл до крупных монокристаллов (репетекские гипсы).

Растворимость гипса в воде и водных растворах подчиняется достаточно сложным закономерностям. Это одна из немногих солей, растворимость которых с увеличением температуры вначале (до 42°) увеличивается, а затем начинает уменьшаться. Так, при I0° в насыщенном по гипсу растворе содержится 0,0I40 моль/л $CaSO_4$, при 20° – 0,0I49 моль/л, 40° – 0,0I55 моль/л, 50° – 0,0I54 моль/л. При 25° растворимость гипса составляет 0,0I53 моль/л /80, 8I/.

В водных растворах солей, не содержащих с сульфатом кальция общих ионов, растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ существенно увеличивается (рис.9) и проходит через максимум. Если соли содержат в своем составе ионы Ca^{2+} или SO_4^{2-}, то их присутствие приводит к понижению растворимости гипса (рис.I0) – из-за так называемого эффекта высаливания одноименными ионами. В растворах Na_2SO_4 и $MgSO_4$ растворимость доходит до минимального значения, после чего несколько возрастает.

Такие закономерности иногда очень наглядно удается наблюдать и в природных условиях. Известно, например, что при самотечных методах орошения серо-бурых гипсоносных почв на полях из-за растворения гипса образуются карстовые и суффозионные воронки /69/. В тех случаях, когда на таких почвах в ка-

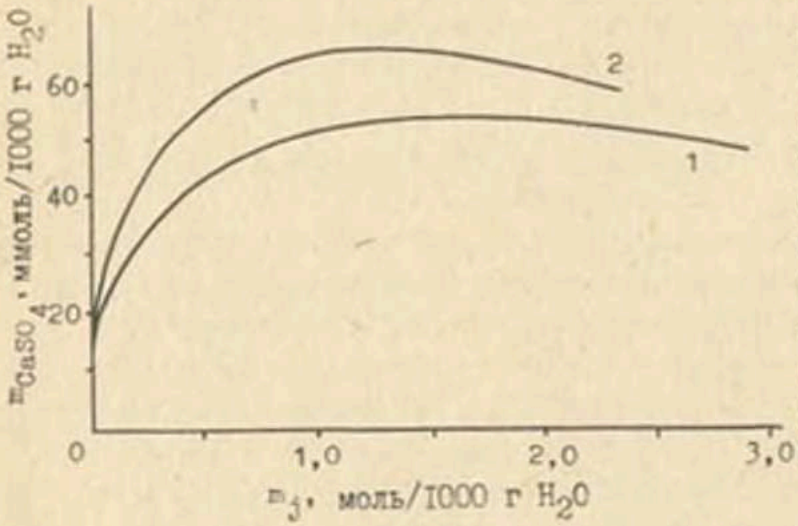


Рис.9. Растворимость гипса в водных растворах $NaCl$ (I) и $MgCl_2$ (2) /8I/

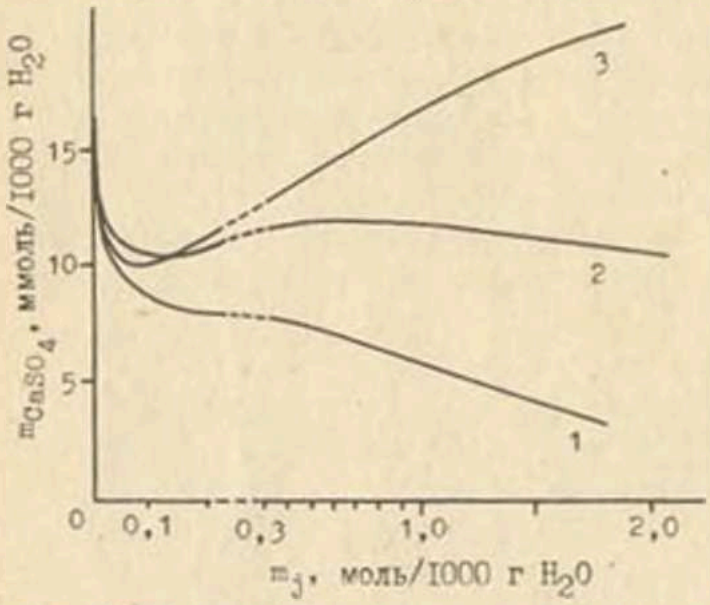


Рис.IO. Растворимость гипса в водных растворах $CaCl_2$ (I), Na_2SO_4 (2) и $MgSO_4$ (3) /8I/.

честве удобрений вносят в больших дозах аммиачную селитру или KCl, не содержащие с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ одноименных ионов, скорость роста этих воронок многократно возрастает, что является крайне нежелательным.

При взаимодействии растворов с находящимся в твердой фазе гипсом протекают процессы его растворения и кристаллизации:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Когда раствор становится насыщенным, между этими процессами устанавливается равновесие, которому соответствует следующее соотношение между активностями составляющих системы:

$$K_r = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a^2_{H_2O}}{a_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}}$$

Здесь $K_г$ – термодинамическая константа растворимости гипса. Поскольку активность чистого компонента – твердого $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ принимается равной I, выражение упрощается:

$$K_г = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H_2O} \qquad (2.I4)$$

Располагая зависимостями активностей ионов Ca^{2+} ($a_{Ca^{2+}}$), SO_4^{2-} ($a_{SO_4^{2-}}$) и воды (a_{H_2O}) от состава раствора, с помощью уравнения (2.I4) можно производить расчет концентраций продуктов диссоциации $CaSO_4$ в насыщенных по гипсу растворах, т.е. определять растворимость гипса.

Как было отмечено ранее, для решения этой задачи применительно к почвенным растворам следует, в первую очередь, рассмотреть возможные пути такого расчета на примере водно-солевых систем. Затем – убедиться в справедливости методики вычислений для равновесий в почвах на примере экспериментального материала, полученного на почвенных образцах в хорошо контролируемых лабораторных условиях. И только потом можно переходить к более широкому применению зависимостей для прогнозных расчетов.

При рассмотрении солевых равновесий с помощью уравнения (2.I4) можно применить два различных подхода. Один из них основан на представлениях о средних ионных коэффициентах активности солей; в соответствии с ним

$$K_г = \gamma_{\pm} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H_2O} ,$$

где $\gamma_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности сульфата кальция в растворе; $m_{Ca^{2+}}$ и $m_{SO_4^{2-}}$ – моляльные концентрации кальция и сульфата в растворе. При небольших значениях ионной силы раствора вместо них можно использовать соответственно $C_{Ca^{2+}}$ и $C_{SO_4^{2-}}$ – молярные концентрации этих ионов. Другой подход базируется на рассмотрении индивидуальных активностей ионов:

$$K_г = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot m_{Ca^{2+}} m_{SO_4^{2-}} \cdot a^2_{H_2O} \qquad (2.I5)$$

Первый из этих подходов подробно рассмотрен в работах /64, 65,I06,II6/. Однако при расчетах, связанных с солевыми равновесиями в почве, чаще всего предпочтительнее исходить из представлений об активностях ионов. Для использования уравнения (2.I5) в первую очередь необходимо выяснить, каким способом вычислять входящие в него коэффициенты активности ионов. Для этого воспользуемся имеющимися экспериментальными данными по

растворимости гипса /81/ и рассчитаем произведения активностей сульфата кальция в растворах различного состава по уравнению (2.15) в сочетании с различными методами вычисления коэффициентов активности.

Найденные значения K_T представлены на рис.II. Как видно из рисунка, они, во-первых, зависят от выбора способа расчета коэффициентов активности. С этим, в частности, связано несовпадение величин термодинамической константы растворимости гипса, приводимых различными авторами (от $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ до $4{,}9 \cdot 10^{-5}$; обзор данных по величинам K_T приведен в работе /64/). Во-вторых, расчетное значение произведения активностей Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворах, насыщенных по гипсу, оказывается сильно зависящим не только от ионной силы раствора, но и от состава солей в нем.

Применимость различных методов вычисления активностей ионов для расчета растворимости гипса можно оценить и другим путем. С помощью рассматриваемых методов и уравнения (2.15) вычислим содержание Ca^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенных по гипсу растворах солей и сравним с экспериментальными данными. Значение константы K_T в каждом случае найдем исходя из значения растворимости гипса в воде при 25° и выбранного метода расчета $\gamma_{Ca^{2+}}$ и $\gamma_{SO_4^{2-}}$.

На рис.II представлены результаты таких расчетов. Несоответствие между экспериментальными значениями $(c_{Ca})_a$ в растворах, насыщенных по гипсу, и расчетными $(c_{Ca})_p$ при увеличении ионной силы раствора быстро возрастает.

Интересно, что в некоторых частных случаях рассмотренные варианты уравнения Дебая-Хюккеля оказываются удачными приближениями и в широких диапазонах концентраций компонентов. Так, при использовании для расчета растворимости гипса по уравнению (2.15) выражения (2.5) с коэффициентами по Гинтельбергу, хорошие результаты получаются для системы $Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O$ (см. рис.IIа); с индивидуальными значениями a_i° и значениями коэффициентов по Дейвису – для системы $NaCl - CaSO_4 - H_2O$ (см.рис.IIб). В рассматриваемом широком диапазоне ионных сил представления о зависимости коэффициентов активности лишь от полной ионной силы раствора по уравнениям (2.5)–(2.7) оказываются недостаточными. Они пригодны только для растворов с ионной силой не более 0,05–0,1 моль/л (минерализация 3–5 г/л). Для отдельных простых систем "гипс–соль–вода" можно подобрать такие эмпирические константы в (2.7), чтобы обеспечить получение стабильного значения

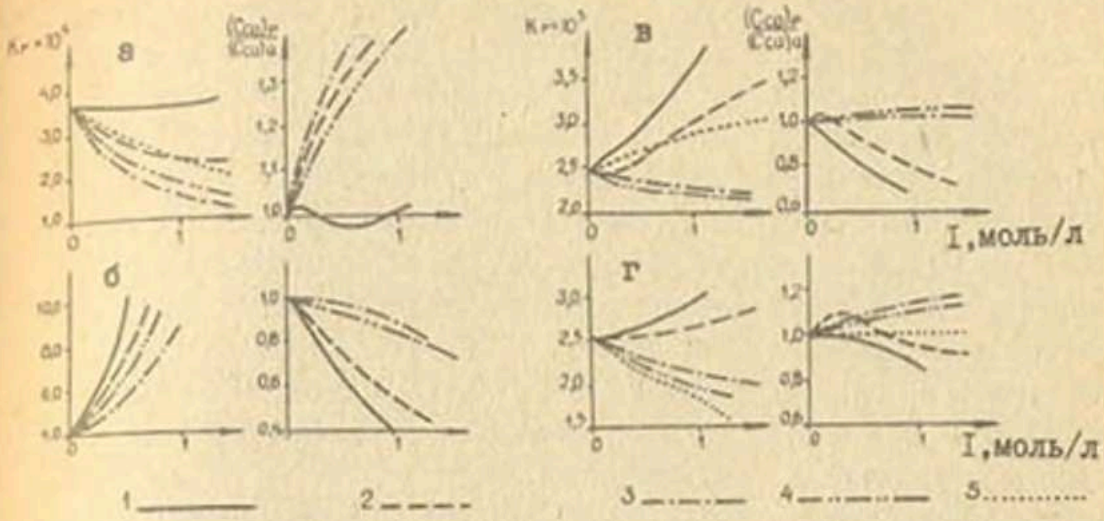


Рис.II. Результаты расчета произведений активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (K_T) и концентрации кальция в насыщенных по гипсу растворах при 25° /43/. Коэффициенты активности ионов вычислены: а) по (2.5) с $a^\circ B = I$; б) по (2.7) с $a^\circ B = I$, $b_i = 0,1 z_i^2$; в) при помощи варианта МИП с $\gamma_{CaSO_4^\circ} = I$; г) при помощи варианта МИП с $\lg \gamma_{CaSO_4^\circ} = -0,3\, I_{эф}$. Солевые системы: I - $Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O$; 2 - $MgSO_4 - CaSO_4 - H_2O$; 3 - $NaCl - CaSO_4 - H_2O$; 4 - $MgCl_2 - CaSO_4 - H_2O$; 5 - $CaCl_2 - CaSO_4 - H_2O$

произведения растворимости гипса вплоть до ионных сил порядка I,2 моль/л. Однако реальные почвенные растворы содержат не одну, а несколько растворенных солей и подобрать для них такой набор эмпирических констант, чтобы выполнялось условие постоянства величины K_T, не представляется возможным. Использование для расчета коэффициентов активности традиционного варианта модели ионных пар (рис.IIв) оказывается лишь немногим более эффективным, чем применение полуэмпирических модификаций уравнения Дебая-Хюккеля.

По мнению Беннета и Адамса /96/, это связано с принятием в используемом варианте МИП коэффициента активности нейтральной ионной пары $CaSO_4^\circ$ равным I. Если предположить, исходя из некоторых теоретических предпосылок, что логарифм коэффициента активности нейтральных ионных пар линейно зависит от ионной силы раствора, то удается получить удовлетворительное соответствие результатов расчета растворимости гипса с экспериментальными

данными при значениях ионной силы до 0,3 моль/л.

Для улучшения положения предложено ввести эмпирические зависимости коэффициента активности $CaSO_4^\circ$ не только от ионной силы, но и от соотношения ионов в растворе /43/. Это позволило обеспечить сходимость расчета с экспериментом до ионной силы I,2 моль/л. Проверку применимости его к равновесиям в почвах проводили, используя статистически однородный материал по составам почвенных растворов из 78 образцов сероземно-луговых гипсоносных почв и лугово-минеральных солончаков. Ионная сила этих растворов не превышала I,2 моль/л. В первую очередь был рассмотрен вопрос о том, выполняется ли в почвенной системе соотношение (2.I5). Для ответа на него вычислили с помощью МИП для всех растворов произведение активностей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-}. Оказалось, что эти произведения хорошо соответствуют значению термодинамической константы растворимости гипса: на уровне доверительной вероятности 0,9 величины $(a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a^2_{H_2O})$ отклоняются от K_T не более, чем на I0% (гистограмма $(a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a^2_{H_2O})$ приведена на рис.I2(А)). Это очень важный результат. Он свидетельствует о том, что, во-первых, в почвенной системе действительно применимо уравнение (2.I5), а во-вторых, почвенные растворы рассматриваемых гипсоносных почв насыщены по гипсу.

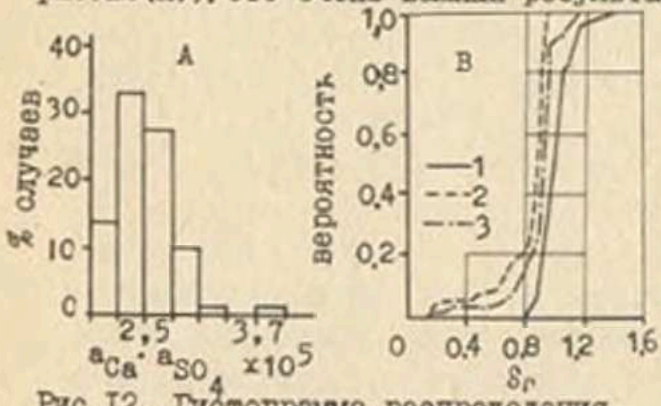


Рис.I2. Гистограмма распределения $(a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a^2_{H_2O})$ в почвенных растворах (А) и кумуляты распределений степени насыщенности по гипсу (В):
I – почвенных растворов; 2 – водных вытяжек из тех же образцов почв до вытеснения почвенных растворов; 3 – водных вытяжек после вытеснения растворов

Таким образом, уравнение (2.I5) может быть использовано для расчета растворимости гипса (концентраций Ca^{2+}) в почвенных растворах по известным концентрациям Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^- и SO_4^{2-}. При этом обеспечивается хорошее соответствие между рассчитанными величинами и аналитическими значениями C_{Ca}. На рис.I2(В) приведена функция распределения отношения фактической концентрации кальция в растворах к вычисленной (δ_r), которое характеризует степень насыщенности растворов по гипсу.

Для рассмотренных почвенных растворов среднее значение δ_r составляет I,0, причем в 70% случаев δ_r лежит в пределах от 0,90 до I,I0, в 95% случаев - от 0,80 до I,20.

Варьирование, по-видимому, обусловлено тем, что для каждого единичного случая соотношение между концентрациями компонентов подвержено действию случайных факторов: особенностей состава образца (наличие пленок на поверхности кристаллов, размеры кристаллов), погрешностями методик анализов и т.д. Поэтому справедливость для описания равновесий в почвах термодинамических уравнений может быть доказана только статистически.

В общем случае степень насыщенности по гипсу почвенных растворов и водных вытяжек из почв, очевидно, зависит от общего количества гипса в почве и состава легкорастворимых солей. Для водных вытяжек к этим факторам добавляются еще и длительность фильтрации раствора при выделении вытяжки, а также доступность кристаллов гипса действию раствора. Влияние общего содержания гипса на δ_r водных вытяжек можно проследить на следующем примере. Для того, чтобы водная вытяжка (I:5) из почвы, даже совсем не содержащей легкорастворимых солей, была насыщена по гипсу, т.е. концентрация $CaSO_4$ в ней составляла бы 0,0I5 моль/л, из I00 г почвы должно раствориться 0,0I5 моль/л · 0,5 л =0,0075 моль или I,3 г гипса. Иначе говоря содержание его в почве должно составлять не менее I,3%. А насыщение раствора, содержащего хлориды натрия и магния, требует значительно большего количества $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, чем нужно для системы гипс-вода.

В действительности, как показали расчеты, проведенные по данным о составах водных вытяжек из образцов хлоридно-сульфатных и сульфатно-хлоридных солончаков /65/, при содержании гипса 0-I% степень насыщенности водных вытяжек по этой соли составляет в среднем 0,27, при I-3% - 0,43, при 3-I0% - 0,98.

На концентрации растворенного в вытяжках сульфата кальция сказывается и температура раствора, однако это воздействие, судя по данным о влиянии температуры на растворимость гипса в водных системах, должно быть невелико.

Таким образом, на примере растворимости гипса удается проследить всю цепочку промежуточных этапов на пути от построения термодинамического уравнения для равновесных соотношений между активностями компонентов в системах до использования такого уравнения для расчета равновесий массообмена фаз в почвах.

Эта цепочка довольно длинна и требует использования большого количества экспериментального материала по равновесиям как в водно-солевых, так и в почвенных системах. Однако только такая подробная проверка расчетных зависимостей действительно позволяет обосновать их применимость для прогнозных расчетов.

2.4. Растворимость кальцита в водных растворах солей и почвенных растворах

Карбонат кальция встречается в почвах, в основном, в виде двух минералов - кальцита и арагонита, реже - в составе обломков доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Кальцит и арагонит обнаруживают либо в мелкокристаллической форме, рассеянные в массе почвы, либо в виде карбонатных выделений - налетов, выцветов на поверхности структурных отдельностей, карбонатных пустот, заполненных известью (карбонатный псевдомицелий), белоглазки, дутиков, журавчиков, желваков /4/.

Химический состав кальцита и арагонита одинаков - это карбонат кальция $CaCO_3$. Отличаются они только по кристаллической структуре. Кристаллы кальцита относятся к тригональной сингонии, а арагонита - к ромбической. Характерной чертой природных образцов кальцита является присутствие в них карбоната магния в виде так называемого твердого раствора в карбонате кальция. Причиной этого является изоморфизм кристаллов кальцита (ромбоэдр, $\alpha = 105^0$) и магнезита (ромбоэдр, $\alpha = 107{,}5^0$). В зависимости от доли магния природные кальциты подразделяют на низкомагнезиальные (до 7-8 моль. % $MgCO_3$) и высокомагнезиальные (до 30 моль. % $MgCO_3$) /153/. Из-за значительного различия радиусов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (соответственно 1,04 и 0,74 Å) с увеличением доли $MgCO_3$ уменьшаются межплоскостные расстояния кристаллической решетки кальцита и термодинамическая устойчивость магнезиальных кальцитов уменьшается /99, 137/. Соосаждение карбоната магния с кальцитом происходит в соответствии со следующим законом распределения /153/:

$$\frac{X_{Mg^{2+}}}{X_{Ca^{2+}}} = k_{Mg} \frac{m_{Mg^{2+}}}{m_{Ca^{2+}}} ,$$

где $X_{Mg^{2+}}$ и $X_{Ca^{2+}}$ - мольные доли соответственно карбонатов магния и кальция в осадке; $m_{Mg^{2+}}$ и $m_{Ca^{2+}}$ - молярные концентрации магния и кальция в растворе; k_{Mg} - коэффициент соосаждения. При 1 атм и 25° $k_{Mg} = 0{,}020$.

В природных условиях происходит перекристаллизация высокомагнезиальных кальцитов в более устойчивые низкомагнезиальные /99, I53/. Многократное повторение циклического процесса кристаллизации-растворения магнезиальных кальцитов, которое имеет место в почвах, может приводить, с одной стороны, к образованию в твердой фазе низкомагнезиальных кальцитов, с другой – к накоплению карбоната магния в почвенных растворах /94/. Степень магнезиальности кальцитов обычно определяют рентгенографически, по смещению одного из пиков на дифрактограмме, или с помощью химического анализа /I28/. Этот показатель интересен не только с точки зрения его влияния на растворимость природных карбонатов, но, по-видимому, и как диагностическая характеристика, свидетельствующая об условиях отложения минералов. Например, по мнению Лавадо /I28/, основанному на исследовании почв Аргентины, в хорошо дренируемых почвах содержание $MgCO_3$ в магнезиальных кальцитах составляет 0–8 моль.%, в плоходренируемых засоленных горизонтах – I5–25 моль.%.В природном арагоните, в отличие от кальцита, содержание $MgCO_3$ не превышает 0,5 моль.%.

Одной из кристаллических разновидностей кальци[illegible] встречающихся в почвах, является люблинит – порошкообразная форма кальцита, состоящая из микрокристаллов, вытянутых вдоль ребер ромбоэдра.

Осаждение из растворов той или иной кристаллической модификации карбоната кальция определяется составом раствора, его температурой и другими условиями процесса. Присутствие значительных количеств солей магния, повышенная температура, по мнению многих исследователей /I24 и др./ способствуют преимущественному выпадению в осадок арагонита, а наличие в растворе сульфатов инициирует осаждение кальцита /I33/. Вопрос этот исследован, в целом, далеко не достаточно, хотя, в частности, для почвоведения решение его позволило бы получить еще один критерий для диагностики условий почвообразования по формам минералов.

Возможность образования в почвах доломита – двойной соли $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, по-видимому, должна быть отвергнута, исходя из результатов многочисленных экспериментальных работ, посвященных синтезу этого минерала в лабораторных условиях. Показано /I9,27,44,90/, что необходимыми условиями образования доломита являются повышенное давление CO_2, температура выше 50° и низкое содержание сульфатов. Нетипичность такого сочетания параметров

для почв позволяет сделать вывод о том, что доломит в них, по-видимому, только обломочный и, скорее всего, постепенно подвергается разложению до магнезиальных кальцитов.

Магнезит ($MgCO_3$) также способен кристаллизоваться из раствора только в весьма жестких условиях /82,113/, поэтому осаждение его в почвах представляется маловероятным. В условиях, близких к почвенным, возможно было бы выпадение в осадок либо несквегонита ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) /81,82/, либо основных солей магния /81/. Однако, поскольку обычно в почвенных растворах магний присутствует вместе с кальцием, то предпочтительной формой его кристаллизации из раствора является магнезиальный кальцит.

Сообщения об обнаружении в почвах вторичных магнезита и доломита, скорее всего связаны с ошибками анализа или неправильной их трактовкой при наличии в образцах магнезиального кальцита.

Растворимость кальцита в водных растворах солей определяется тремя факторами: парциальным давлением CO_2 в газовой фазе, температурой и составом раствора. Воздействие первого из них можно проследить на рис.13. С ростом давления диоксида углерода содержание растворенного карбоната кальция существенно увеличивается. Это очень важное для химии карбонатов обстоятельство, поскольку, благодаря ему, растворение и осаждение этих минералов находится, в основном, "во власти" газовой фазы. Так, с увеличением содержания CO_2 в газовой фазе почв, например, при орошении, существенно возрастает растворимость почвенного кальцита, в результате чего меняется и pH почвенного раствора, и содержание в нем кальция, а растворенные карбонаты приобретают способность мигрировать по профилю.

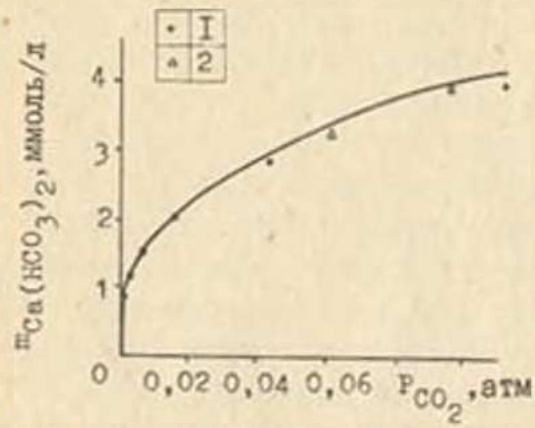


Рис.13. Зависимость растворимости кальцита в воде при 25° от парциального давления CO_2 в газовой фазе. Точки – экспериментальные данные /81/, кривая – расчет по (2.20) с вычислением коэффициентов активности ионов по (2.5) с $a^{\circ}_B = 1$

Нагревание раствора приводит к снижению растворимос-

ти кальцита. При температуре около 25° с ростом температуры на 1° растворимость кальцита снижается на 2,3% /92/.

В присутствии солей, не содержащих общих с карбонатом кальция ионов, растворимость кальцита увеличивается (рис.14). Наиболее сильно выражен этот эффект в системах, содержащих сернокислый натрий. В некоторых природных ситуациях влияние сульфатов, по-видимому, может приводить к тому, что растворимость кальцита будет выше, чем растворимость гипса, на который ионы SO_4^{2-} оказывают высаливающее действие.

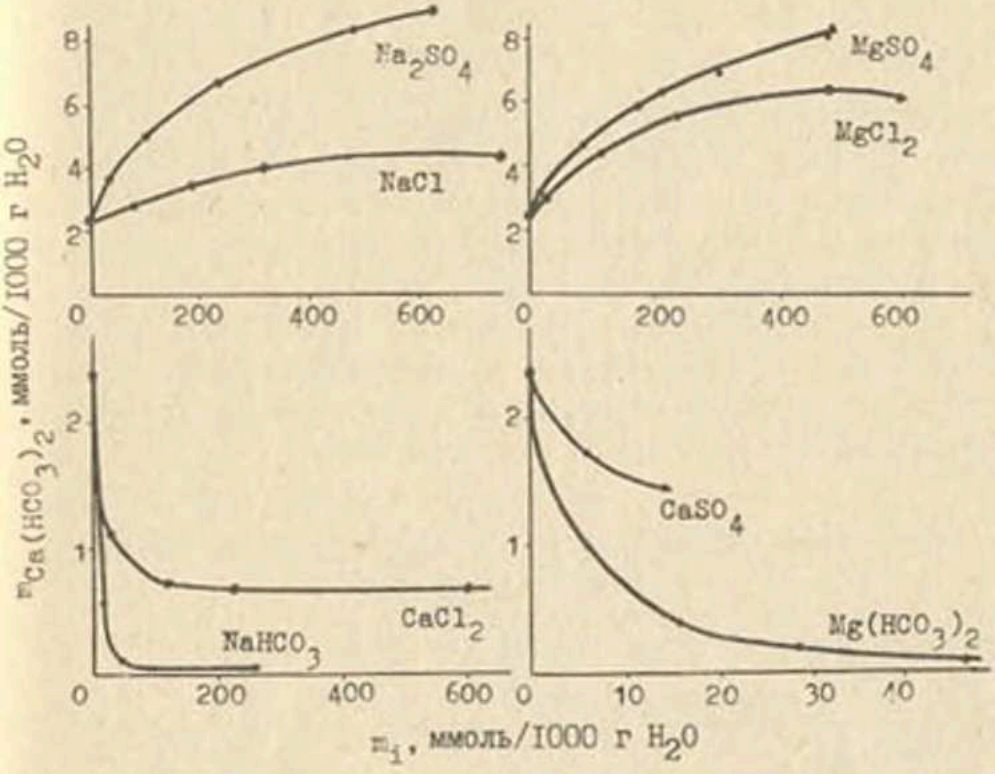


Рис.14. Растворимость кальцита в водных растворах солей при 25° и парциальном давлении CO_2 0,02 атм /62/.

Появление в растворе ионов Ca^{2+} или HCO_3^- приводит к снижению растворимости ("высаливанию") кальцита. Высаливающее действие гидрокарбоната натрия оказывается (при равных концентрациях в растворе) сильнее, чем у хлорида кальция. Сульфат кальция влияет на растворимость кальцита сравнительно слабо.

Взаимодействие кальцита с раствором может быть представлено либо как

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-},$$

либо

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}.$$

Выражения для констант равновесия прямого и обратного процессов в этих случаях имеют вид

$$K'_к = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \qquad (2.16)$$

и

$$K_к = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} . \qquad (2.17)$$

В литературе встречаются обе формы записи, так как они эквивалентны. Значения этих констант, как и константы растворимости гипса, зависят от способа вычисления активностей ионов и H_2CO_3 и принятых за основу значений растворимости кальцита при каком-либо давлении CO_2. Чаще всего используют $pK'_к = 8,47$; $pK = 4,37$ /91/ или $pK'_к = 8,35$ /153/, полученные с применением различных вариантов МИП. Существенно, что с увеличением содержания $MgCO_3$ меняются и значения констант растворимости магнезиальных кальцитов (табл.5).

Таблица 5

Термодинамические произведения растворимости карбонатных минералов /153/

Минерал	$MgCO_3$, моль%	$pK'_к$
Кальцит	0	8,35±0,04
Кальцит	5	8,22±0,13
Кальцит	10	8,02±0,13
Кальцит	15	7,84±0,11
Арагонит	0	8,10±0,10

Подставим в (2.17) выражение для $a_{H_2CO_3}$ из (2.11):

$$K_к = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}}{K_{CO_2} \cdot P_{CO_2}} .$$

отсюда

$$K_к \cdot K_{CO_2} = \frac{1}{P_{CO_2}} m_{Ca^{2+}} \cdot m^2_{HCO_3^-} \cdot \gamma^3_{\pm} \qquad (2.18)$$

или

$$K_к \cdot K_{CO_2} = \frac{1}{P_{CO_2}} m_{Ca^{2+}} \cdot m^2_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma^2_{HCO_3^-}. \qquad (2.19)$$

Описание растворимости кальцита в водных растворах солей с ионной силой до 1,5-5 моль/л с помощью (2.18) изложено в работах /62,63/. Использование индивидуальных активностей ионов требует применения уравнения (2.19). Применимость (2.19) может быть проверена, в первую очередь, на экспериментальном материале по растворимости кальцита в воде. Действительно, если в растворе нет других солей, кроме гидрокарбоната кальция, то $m_{Ca^{2+}} \approx \frac{1}{2} m_{HCO_3^-}$. Тогда

$$m_{Ca^{2+}} \approx \left(\frac{K_{CO_2} \cdot K_к \cdot P_{CO_2}}{4 \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma^2_{HCO_3^-}} \right)^{1/3}. \qquad (2.20)$$

Результаты расчета растворимости кальцита в воде с помощью этого уравнения в сочетании с выражением (2.5) показаны на рис.13. Соответствие результатов расчета с экспериментальными данными оказывается вполне удовлетворительным.

Возможность использования (2.19) для описания более сложной ситуации - растворимости кальцита в растворах солей должна быть проверена по схеме, изложенной ранее применительно к расчету растворимости гипса. К сожалению, не все встречающиеся в литературе варианты методик расчета растворимости солей, в том числе и варианты МИП, проходят такую проверку и не во всех случаях бывает оговорен способ проверки, что затрудняет сопоставление результатов этих работ.

Рассмотрение вопроса о растворимости кальцита в почвенных растворах и водных вытяжках из почв встречает бóльшие трудности, чем вопроса о растворимости гипса, так как существующие методики не предусматривают проведения анализа контактирующей с раствором газовой фазы параллельно с анализом почвенных растворов и водных вытяжек. Поэтому в настоящее время в литературе недостаточно данных для того, чтобы сделать окончательные выводы о возможности описания так называемого карбонатного равно-

весия в почвах с помощью термодинамических уравнений.

В работе /I65/ для такой проверки была сделана серия водных вытяжек из почв в термостатируемых условиях (25°) с поддержанием постоянного парциального давления CO_2 в газовой фазе. Исследовали образцы чернозема обыкновенного, содержащего карбонаты в форме белоглазки, и сероземов, в которых присутствовали обломки известняка или карбонатный песок. Рентгенофазовый и химический анализ образцов позволил сделать вывод о том, что эти формы карбонатов представляют собой низкомагнезиальный кальцит. В частности, белоглазка содержала 82% $CaCO_3$ и I,05% $MgCO_3$ (остальное - примеси глинистых минералов), что соответствует 1,5 моль.% $MgCO_3$. Найденные в эксперименте количества растворенного гидрокарбоната кальция сравнивали с результатами расчета растворимости кальцита в рассматриваемых вытяжках по уравнению (2.I7), используя значение константы растворимости, найденное по экспериментальным данным для кальцита, не содержащего $MgCO_3$. Оказалось, что фактически в вытяжках содержалось растворенного гидрокарбоната кальция на I-I9% больше, чем должно было быть по результатам вычислений.

Одна из точек зрения на проблему растворимости кальцита /I29,I47,I48/ состоит в том, что в почвах не соблюдаются условия равновесия между раствором и карбонатом кальция: в результате этого жидкая фаза почв оказывается пересыщенной по отношению к кальциту. Суарез и Роадс /I48/ получали водные вытяжки из почв, содержащих низкомагнезиальные кальциты, при длительном (от 2 недель до 2 месяцев) контактировании образцов с жидкой фазой, с непрерывным перемешиванием и пропусканием через суспензию газовой смеси с постоянным содержанием CO_2. Вычисленные по результатам анализа значения произведения активностей карбоната кальция в вытяжках оказались равными от $I0^{-7,9I}$ до $I0^{-8,34}$. Авторы объясняют наблюдаемый эффект, с одной стороны, наличием в почвах каких-то специфических кинетических факторов, препятствующих или во много раз замедляющих выпадение кальцита в осадок из пересыщенных растворов, с другой - присутствием в образцах алюмосиликатных минералов, имеющих растворимость бо́льшую, чем кальцит. Взаимодействие с раствором этих минералов приводит к переходу в раствор ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в количествах бо́льших, чем это необходимо для насыщения его по кальциту. Так как осаждение кальцита не происходит или протекает очень мед-

ленно, то контактирующий с почвой раствор остается пересыщенным по кальциту.

Однако полученные этими исследователями экспериментальные данные могут быть интерпретированы и по другому /I38/, если предположить возможность присутствия в почвенных растворах некоторых соединений, образующих комплексы или ионные пары с Ca^{2+} и CO_3^{2-}, что приведет к снижению активности этих ионов. Поскольку для расчетов используется вариант модели ионных пар, не учитывающий такую возможность, то вычисленные Суарезом и другими авторами произведения активностей Ca^{2+} и CO_3^{2-} оказываются завышенными. Такая точка зрения подтверждена результатами опытов, проведенных на черноземах. Комплексообразующими агентами в почвенных суспензиях могут быть органические ионы или силикат-ионы.

2.5. Растворимость других малорастворимых соединений в почвенных растворах. Использование диаграмм растворимости соединений для почвенно-геохимических оценок

Кроме гипса и кальцита в почвах присутствуют другие малорастворимые соединения, которые играют большую роль в формировании свойств почв. Например, в качестве одного из механизмов фиксации фосфора в почвах рассматривают образование фосфатов алюминия, железа, кальция /33,II4,II7,I3I,I32,I40/. С образованием труднорастворимых соединений связывают фиксацию железа, марганца и др. /I0,I3I/.

Для количественного описания растворимости в почвенных растворах соединений железа, марганца, фосфора и других элементов могут быть использованы представления аналогичные тем, которые были изложены ранее при построении модели ионных пар. Однако в этом случае дополнительные трудности в расчетах связаны со сложностью взаимодействия PO_4^{3-}, Fe^{3+}, Fe^{2+} и т.д. с другими почвенными компонентами, склонностью их к гидролизу и трудностью идентификации образующихся соединений в твердых фазах. Попытки описания растворимости этих соединений с помощью модели ионных пар встречаются в литературе, однако их результаты еще нельзя назвать вполне удовлетворительными /II4/.

Для таких случаев может быть использован другой подход, также позволяющий получить представление о концентрации ионов в почвенных растворах, необходимое для почвенно-геохимических прогнозов. Этот подход заключается в применении графических

моделей – диаграмм растворимости.

Диаграммы растворимости можно считать частным случаем диаграмм "состав–свойство", рассматриваемых в работах Д.И.Менделеева и Н.С.Курнакова. Анализ таких диаграмм позволяет оценить характер и условия взаимодействия компонентов в системе, состав и устойчивость образующихся химических соединений.

В почвоведении широко применяют диаграммы растворимости соединений, представленные в координатах pH – активность компонента. В частности, для характеристики растворимости фосфатов используют диаграммы pH – $pa_{H_2PO_4^-}$ /132/. Однако для практического применения более удобны диаграммы растворимости, в которых вместо активности компонента строго определенного состава используется общая концентрация всех форм его соединений в растворе. Растворимость фосфатов в этом случае должна быть представлена в координатах pH – pC_{PO_4}. Эти диаграммы более универсальны, они позволяют оценивать результаты непосредственных химических определений элементов в исследуемых растворах. Известно, что при анализе растворов практически все методы (за исключением ионометрии) позволяют оценить общую концентрацию компонента, а не содержание отдельных форм его соединений.

Расчет диаграмм растворимости pH – общая концентрация компонента более сложен, чем диаграмм pH – активность. Например, чтобы найти активность Fe^{3+} в насыщенном растворе $Fe(OH)_3$ при заданном pH достаточно решить простое уравнение:

$$K_{Fe(OH)_3} = a_{Fe^{3+}} \cdot a^3_{OH^-} = a_{Fe^{3+}} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{a_{H^+}}\right)^3,$$

откуда

$$a_{Fe^{3+}} = K_{Fe(OH)_3} \cdot \left(\frac{a_{H^+}}{10^{-14}}\right)^3.$$

Тогда, приняв $K_{Fe(OH)_3}$ равной $10^{-37,5}$ и, например, pH=5, получим $a_{Fe^{3+}} = 10^{-10,5}$. При расчете общей концентрации Fe(Ⅲ) в растворе нужно принять во внимание, что трехвалентное железо легко гидролизуется, образуя гидроксокомплексы. Уравнение материального баланса для Fe (Ⅲ) даже для самых простых систем имеет вид:

$$C_{Fe(Ⅲ)} = C_{Fe^{3+}} + C_{FeOH^{2+}} + C_{Fe(OH)_2^+} + C_{Fe(OH)_3^0} + C_{Fe(OH)_4^-} + C_{Fe_2(OH)_2^{4+}}$$

Тем не менее, уровень концентрации Fe (III) также можно найти на основе выражения для константы растворимости:

$$K_{Fe(OH)_3} = C_{Fe(III)} \cdot \alpha_{Fe^{3+}} \cdot \gamma_{Fe^{3+}} \cdot a_{OH^-}$$

В этом уравнении $\alpha_{Fe^{3+}}$ - коэффициент сопутствующих или конкурирующих реакций, который показывает долю концентрации свободного катиона (или аниона) от общей концентрации всех его ассоциатов и комплексов в растворе. В нашем примере

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe(III)}}.$$

α - безразмерная величина, она равна I при отсутствии конкурирующих реакций и меньше I, если конкурирующие реакции осуществляются. Коэффициент конкурирующих реакций рассчитывают, основываясь на уравнении материального баланса, константах образования комплексных соединений и концентрациях комплексообразующих веществ в исследуемой системе.

Положение кривых растворимости соединений элемента на диаграмме позволяет оценить относительную стабильность соединений и условия их образования. Чтобы идентифицировать соединение, растворимость или образование которого ограничивает концентрацию химического компонента, в той же системе координат располагают результаты экспериментального определения pH и концентрации компонента в исследуемой жидкой фазе - почвенном растворе или вытяжке из почвы. Соответствие найденной экспериментально концентрации компонента положению кривой растворимости соединения на диаграмме позволяет предполагать, что его растворение или образование контролирует состояние компонента в жидкой фазе исследуемой системы. Идентифицировав соединение, которое контролирует концентрацию химического элемента в почвенном растворе, по диаграмме оценивают тенденции изменения концентрации при смене условий.

Концентрация фосфора в почвенно-грунтовых водах

Фосфор - один из первых элементов, для идентификации соединений которого в почвах использовали диаграммы растворимости. Линдсей /I3I/ выделяет две группы взаимодействий фосфат-ионов с катионами: I) реакции с катионами, концентрация которых значительно выше, чем фосфат-ионов; эти реакции могут контролировать

концентрацию фосфатов в почвенных растворах; 2) реакции с катионами, концентрация которых ниже, чем фосфора; в нормальных условиях эти реакции не могут контролировать концентрацию фосфатов в почвенно-грунтовых водах.

На рис.I5 приведены диаграммы растворимости соединений

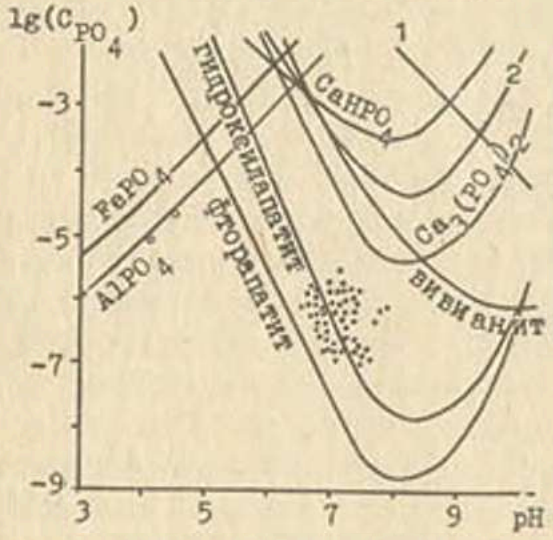


Рис.I5. Диаграмма растворимости присутствующих в почвах соединений фосфора (I - кривая растворимости $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$; 2 - кривая растворимости $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$) и концентрации фосфатов в некоторых дренажных водах (•) и промывных водах монолита (○)

фосфора /47/. При расчете диаграмм принимали во внимание конкурирующие реакции фосфат-ионов и катионов, с которыми фосфат-ионы образуют труднорастворимые соединения. Ниже в качестве примера приведены уравнения материального баланса для фосфатов и алюминия, на основании которых оценивалась растворимость $AlPO_4$:

$$C_{PO_4} = C_{PO_4^{3-}} + C_{HPO_4^{2-}} + C_{H_2PO_4^-} + C_{H_3PO_4^0} ,$$

$$C_{Al} = C_{Al^{3+}} + C_{Al(OH)^{2+}} + C_{Al(OH)_2^+} + C_{Al(OH)_3^0} + C_{Al(OH)_4^-} + C_{Al(OH)_5^{2-}}$$

$$+ C_{Al(H_2PO_4)^{2+}} + C_{Al(H_2PO_4)_2^+} + C_{Al(H_2PO_4)_3^0} + C_{AlSO_4^+} + C_{Al(SO_4)^-}.$$

Концентрацию фосфатов находили по уравнению:

$$C_{PO_4} = \frac{K_{AlPO_4}}{C_{Al} \cdot \alpha_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{Al^{3+}} \cdot \alpha_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}}}$$

При построении кривых, приведенных на рис.I5, концентрацию алюминия, железа и фторид-ионов находили расчетным путем по константам растворимости гидроксидов алюминия и железа, а также фторида кальция, которые могут контролировать концентрации Al, Fe и F в почвенных растворах /I3I/.

Сопоставление кривых растворимости позволяет предполагать, что в кислой среде (pH≤5) концентрация фосфат-ионов ограничивается образованием фосфатов алюминия или железа, а в слабокислой, нейтральной и щелочной - образованием фосфатов кальция. Среди фосфатов кальция гидроксил- и фторапатит более стабильны, чем окта- и трикальцийфосфат. В области пересечения кривых растворимости фосфаты алюминия и железа и фосфаты кальция могут сосуществовать /I3I/. Для этих условий, в основном, характерна наиболее высокая концентрация фосфатов и наибольшая их доступность растениям. Диаграмма позволяет объяснить увеличение доступности для растений фосфора при известковании кислых почв, а также доступность для растений фосфора гидроксил- и фторапатита в почвах с pH ниже 6 и ее уменьшение в щелочных почвах.

На рис.I5 соответствующими знаками показана концентрация фосфора в дренажных водах дерново-подзолистой грунтово-оглеенной почвы на карбонатной морене и в промывных водах монолита дерново-сильноподзолистой глееватой супесчаной почвы на аллювиальном наносе. Сопоставление концентрации фосфора в исследуемых водах с положением на диаграмме кривых растворимости позволяет заключить, что в кислых промывных водах она ограничена образованием фосфата алюминия, а в нейтральных и слабощелочных дренажных водах - осаждением фосфатов кальция, растворимость которых близка к растворимости гидроксил- или фторапатита /47/. В некоторых пробах концентрация PO_4^{3-} превышает растворимость гидроксилапатита, что, по-видимому, связано с кинетикой процессов осаждения фосфатов кальция, в частности, с низкой скоростью кристаллизации апатита.

Концентрация железа в почвенно-грунтовых водах

На рис.I6 показана зависимость от pH концентраций гидроксокомплексов Fe (Ш) в растворе, насыщенном по отношению к $Fe(OH)_3$. Пунктирной линией показано суммарное содержание всех форм железа в растворе. Если концентрация железа превысит значение, отмеченное пунктирной линией, Fe (Ш) начнет выпадать в осадок. В почвенных растворах присутствуют разнообразные комплексо-

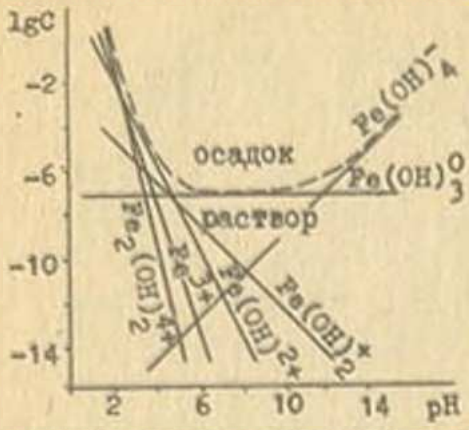


Рис.I6. Активность гидроксокомплексов Fe (III) и его общая концентрация (- - -) в растворе

образующие вещества, которые могут связывать железо, увеличивая растворимость $Fe(OH)_3$. Однако, в связи с тем, что Fe (III) образуют прочные гидроксокомплексы, его способность к комплексообразованию с другими лигандами уменьшается по мере увеличения концентрации OH^+-ионов, т.е. с ростом pH. Расчет показывает, что при концентрации лиганда, равной $I \cdot IO^{-3}$ моль/л и pH=4 двукратное увеличение концентрации Fe (III) в насыщенном растворе $Fe(OH)_3$ произойдет в том случае, если константа устойчивости комплекса составит $I \cdot IO^5$, а при pH=8 - если константа устойчивости достигнет $I \cdot IO^{I5,7}$ /IO/. Результаты расчетов и экспериментов показывают, что, например, присутствие фосфат-иона может увеличить концентрацию железа в вытяжках из дерново-подзолистой почвы и чернозема при pH=4,8-5,5 и не вызвать такого эффекта при pH=6-7 /II/. Таким образом, комплексообразование Fe (III) с неорганическими и органическими (в том числе и специфическими для почв) веществами наиболее вероятно в кислой среде.

На рис.I7 сплошными линиями показаны кривые растворимости

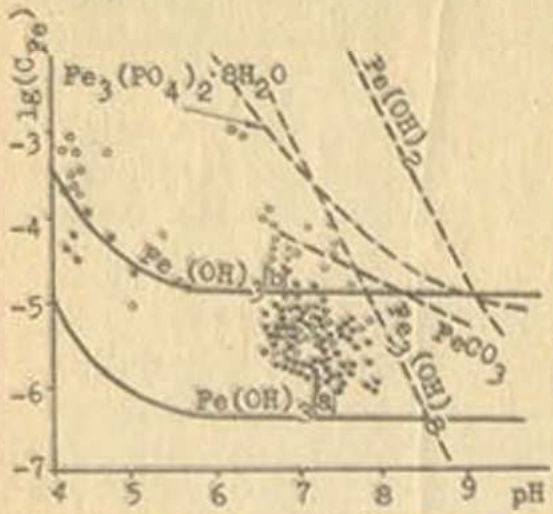


Рис.I7. Диаграмма растворимости присутствующих в почвах соединений железа ((а) - $-Fe(OH)_3$ при pK =37,5; (б) - $-Fe(OH)_3$ при pK = 35,96) и концентрации Fe (III) (•) и Fe (II) в некоторых дренажных водах

$Fe(OH)_3$. Концентрация Fe (III) в вытяжках из почв, в поверхностных и дренажных водах оказывается в пределах, соответствующих растворимости $Fe(OH)_3$, если принять значения констант растворимости равными $10^{-35,96}$ и $10^{-37,5}$. Концентрация Fe(III) в почвенно-грунтовых водах отражает разные стадии трансформации $Fe(OH)_3$, которая особенно медленно протекает при высоких значениях pH /131/.

Диаграммы растворимости и результаты определения железа в природных водах свидетельствуют, что при pH выше 5,5 концентрация железа в них практически не зависит от pH. В кислой среде при уменьшении pH она возрастает. Увеличению содержания Fe (III) в растворах способствует и комплексообразование.

На рис.17 также приведены кривые растворимости соединений Fe (II) и нанесены его концентрации в некоторых дренажных водах. Большинство проб дренажных вод ненасыщено по отношению к труднорастворимым соединениям Fe (II). Оценка химических равновесий, в том числе и окислительно-восстановительных, позволяет предполагать, что в слабокислой и нейтральной средах при снижении ОВП и развитии восстановительных процессов происходит преимущественное образование $Fe_3(OH)_8$, которое и контролирует максимальный уровень концентрации Fe (II) в почвенно-грунтовых водах.

Исследование состояния железа в почвенно-грунтовых водах имеет особое значение в связи с проблемой прогноза закупорки дрен соединениями железа.

Глава 3. ПОЧВЕННЫЙ ПОГЛОЩАЮЩИЙ КОМПЛЕКС И ИОНООБМЕННАЯ ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

Ионообменная поглотительная способность является неотъемлемым свойством почвы. Процессы ионного обмена протекают на поверхности почвенных частиц и обусловливают перераспределение веществ, находящихся в ионной форме, между двумя эффективными фазами почвы - почвенным поглощающим комплексом (ППК) и почвенным раствором. Равновесие между этими фазами определяет важнейшие свойства почв: степень их солонцеватости, кислотность, обеспеченность элементами минерального питания, потенциальную опасность загрязнения сельскохозяйственных растений токсичными металлами, буферные свойства и многие другие. В работе "Учение о поглотительной способности почв" К.К.Гедройц так охарактеризовал физико-химическую (обменную) поглотительную способность: "Этот вид поглотительной способности почвы играет особенно существенную роль во всех почвенных процессах, и вместе с тем он является наиболее изученным..." /15/.

Уравнения ионного обмена являются необходимой составной частью математического (процессного) моделирования различных явлений в почвах. Часто конечной целью такого моделирования является именно прогноз изменения ионного состава ППК под влиянием разнообразных воздействий на почву или отдельные фазы почвы со стороны человека. Вместе с тем, сами по себе ионообменные процессы в почвах достаточно сложны и их исследование также проводят с применением моделирования.

На ионообменное равновесие влияют температура, состав почвенного раствора, соотношение почва:раствор, химический и минералогический состав ППК и другие факторы. Все это чрезвычайно усложняет задачу исследователей и затрудняет разработку единого подхода к количественному описанию ионообменных процессов в почвах.

3.1. Состав почвенного поглощающего комплекса и образование зарядов на поверхности почвенных частиц

Ионообменная поглотительная способность почв обусловлена наличием положительных и отрицательных зарядов на поверхности почвенных частиц. Количество зарядов, приходящихся на единицу массы, зависит от pH равновесного раствора, химического и минералогического состава почвы, ее дисперсности. Последний фактор играет весьма существенную роль, так как с уменьшением

размеров частиц резко возрастает их удельная поверхность и, следовательно, количество поверхностных функциональных групп, способных диссоциировать в определенных условиях. Возникающие при этом заряды компенсируются за счет поглощения эквивалентного количества ионов противоположного знака из раствора.

Основным носителем ионообменной поглотительной способности почв является совокупность нерастворимых в воде минеральных, органических и органо-минеральных соединений, находящихся в высокодисперсном состоянии. Такую совокупность К.К.Гедройц /I5/ назвал почвенным поглощающим комплексом (ППК).

Минералогическую основу ППК составляют, главным образом, глинистые минералы, из которых наибольшее значение для ионного обмена имеют минералы с кристаллической решеткой 2:I типа (табл.5). В целом, при движении с севера на юг и с запада на

Таблица 5

Основные высокодисперсные минералы почв*)
(Соколова, I985; *Soil chemistry*, I976)

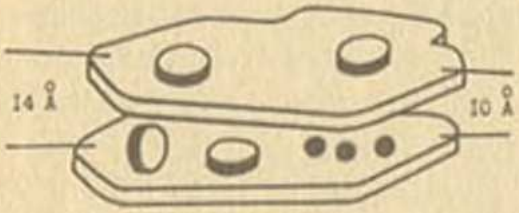
Тип минерала	Минерал	Область наибольшего распространения
I:I	диоктаэдрические: <u>каолинит</u>, галлуазит	почвы тропических зон с латеритным типом почвообразования
2:I	диоктаэдрические: мусковит, <u>иллит</u>; триоктаэдрические: хлорит	речные наносы рек умеренной климатической зоны
2:I	диоктаэдрические: <u>монтмориллонит</u>; триоктаэдрические: <u>вермикулит</u>	почвы тропической и субтропической зон

*) Подчеркнуты наиболее часто встречающиеся минералы.

восток, в почвах европейской части территории СССР несколько уменьшается содержание минералов группы гидрослюд и каолинита и возрастает количество лабильных силикатов /77/.

В щелочных и засоленных почвах существенную роль в обменном поглощении играют цеолиты, обладающие высокой обменной емкостью и избирательностью за счет ситового эффекта. Наиболее распространены цеолиты группы анальцима, клиноптиллолита и филлипсита.

Важная роль в ионообменной поглотительной способности почв принадлежит гидроксидам Fe и Al . Эти соединения, как и коллоидно-дисперсные формы кремнезема, в процессе почвообразования выделяются в аморфном состоянии. Постепенно кристаллизуясь, они образуют бемит ($Al_2O \cdot H_2O$), гидраргиллит ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), гетит ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), гидрогетит ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) и высокодисперсный кварц ($(SiO_2 \cdot nH_2O$) ... SiO_3^{2-}) $2H^+$. Адсорбция гидроксидов Fe и Al на поверхности глинистых минералов приводит к появлению пленок, влияющих на ионообменные свойства этих минералов (рис.I8).



•-K^+; ○-Al(OH)$_3$, Fe(OH)$_3$

Рис.I8. Сорбция гидроксидов Fe и Al вермикулитом

При совместной коагуляции коллоидных оксидов железа, алюминия и кремния формируются так называемые коагели $\ell SiO_2 \cdot mFe_2O_3 \cdot n Al_2O_3$, причем их состав и свойства зависят от условий почвообразования. В зоне подзолистых почв, для которых характерно наличие значительных количеств водно-растворимого органического вещества, образуются коагели, обогащенные SiO_2, так как органическое вещество, сорбируясь на поверхности оксидов Fe и Al, препятствует их коагуляции и способствует выносу из почвы.

Почвы черноземной зоны насыщены, в основном, ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}. Гуматы этих металлов практически нерастворимы в воде и не препятствуют совместной коагуляции оксидов Fe , Al и Si . Поэтому коагели черноземных и каштановых почв в большей степени обогащены полуторными оксидами.

Органическая часть ППК представлена, главным образом, гумусовыми веществами, промежуточными продуктами разложения органических остатков и неспецифическими соединениями /3, 49, 50/. В природных условиях органические соединения ППК встречаются в виде гелей, труднорастворимых солей поливалентных металлов, а также прочных соединений с высокодисперсными минеральными компонентами почвы (табл.6).

Таблица 6

Содержание гумуса во фракциях механического состава почв /I/

	Фракции, мм					Исходная почва
	0,25–0,10	0,10–0,010	0,010–0,005	0,005–0,001	⩽0,001	
Чернозем выщелоченный						
Гумус, % от веса фракции	0,23	0,55	I,6I	8,I6	I6,II	7,00
Светло-серая лесная						
Гумус, % от веса фракции	–	0,I8	I,I0	5,I4	I0,49	I,62

Характер связи органических и минеральных компонентов ППК в настоящее время окончательно не установлен. Прочность связи между этими компонентами зависит от природы органических молекул и минеральных веществ. Предполагают, что взаимодействие может осуществляться за счет адгезии и хемосорбции /3,66/.

Существует несколько механизмов образования зарядов на поверхности почвенных частиц. Отрицательные заряды возникают, например, вследствие гетеровалентного замещения ионов Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах на Al^{3+}. Ионы Al^{3+} в алюмокислородных октаэдрах могут быть замещены ионами Fe^{2+}, Mg^{2+} и некоторыми другими /77/. Появление вакантных мест в кристаллической решетке минералов в процессе их кристаллизации (дефекты Шотки) также приводит к формированию отрицательного заряда на поверхности. Другой механизм связан с диссоциацией поверхностных функциональных групп. На окисных поверхностях диссоциируют ОН-группы, причем те из них, которые расположены на гранях и остриях кристаллов, диссоциируют в более щелочной среде, чем группы, находящиеся на плоскости. Хемосорбция анионов PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} поверхностью глинистых минералов также вызывает образование дополнительных отрицательных зарядов /26, I43/.

Органическое вещество содержит разнообразные функциональные группы, степень диссоциации которых в значительной мере определяется величиной pH равновесного раствора /3, 49, 74, I46/. Сульфоновые ($-SO_2OH$) группы являются сильными кислотами и диссоциируют при pH⩽2. Карбоксильные группы гуминовых и

фульвокислот заметно диссоциируют в слабокислой и нейтральной среде. Слабыми и очень слабыми кислотными свойствами обладают ОН-группы фенолов, сульфгидрильные группы (HS-) и азотистые основания неспецифических компонентов органического вещества. Они диссоциируют в щелочной среде.

Если концентрация ионов водорода в растворе выше, чем необходимо для нейтрализации отрицательных зарядов на поверхности почвенных частиц, то возможно присоединение протонов к уже нейтрализованным ионами водорода поверхностным гидроксильным группам с образованием положительно заряженных центров $-OH_2^+$. Гели $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ также способны менять знак поверхностного заряда при изменении pH раствора, что связано с различием механизмов диссоциации поверхностных гидроксильных групп:

$$\underline{Me(OH)_2^+ + OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_3^0 \rightleftharpoons MeO(OH)_2^- + H^+}$$

возрастание щелочности раствора

Способность почвенных частиц изменять знак заряда при изменении pH раствора впервые была описана Маттсоном и получила название амфотерности или амфолитоидности /37/.

При определенных значениях pH количества положительных и отрицательных зарядов на поверхности почвенных частиц могут оказаться одинаковыми, а суммарный заряд частиц равным нулю. Значение pH, при котором общий заряд частицы равен нулю, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Термодинамическим условием ИЭТ является равенство химических потенциалов ионов H^+ и OH^- в твердой и жидкой фазах:

$$\mu_{H^+} = \bar{\mu}_{H^+}\ ;\ \Delta\mu_{H^+} = 0 \quad ^{ж)}$$

$$\mu_{OH^-} = \bar{\mu}_{OH^-};\ \Delta\mu_{OH^-} = 0$$

$$\Delta\mu_{H^+} = \Delta\mu_{OH^-}$$

Таким образом, ППК обладает широким набором различных функциональных групп, степень диссоциации которых зависит от их химической природы, положения на поверхности почвенных частиц и условий среды. В слабокислых и нейтральных почвах более 50 % групп могут быть насыщены ионами водорода /45, 85/.

ж) Здесь и далее надстрочный индекс "-" означает, что величина относится к твердой фазе.

Диссоциативный и адсорбционный механизм образования зарядов зависят от pH и обусловливают амфотерные свойства почв. Присутствие в почвах положительно и отрицательно заряженных коллоидных частиц имеет важное значение для почвообразования, т.к. способствует взаимной коагуляции почвенных коллоидов и препятствует их выносу из почвы.

3.2. Адсорбция и ионный обмен

Началом систематических исследований ионообменных процессов в почвах принято считать работы Уэя /I52/ и Томпсона /I50/. Рассматривая ионный обмен как химическую реакцию, эти авторы показали, что почвы из растворов нейтральных солей поглощают основания, например калий и аммоний, а в раствор выделяют эквивалентные количества других оснований, например кальций и магний. Несколько позже сформировалась другая точка зрения о природе ионного обмена в почвах. Одним из ее сторонников был известный немецкий химик Ю.Либих /46/, который считал ионный обмен чисто физическим процессом, подобным адсорбции газов на твердых поверхностях.

Представления об ионном обмене в почвах изменялись по мере накопления сведений о почве и ее свойствах и развития смежных наук. Б.П.Никольский /I45/ показал, что одно и то же выражение, описывающее равновесие обмена, можно получить, исходя как из адсорбционного, так и из химического механизмов обмена, а также рассматривая круговой обратимый изотермический процесс в системе твердая фаза-раствор безотносительно к какому-либо механизму обмена. Тем не менее двойственный подход к описанию ионообменных равновесий в почвах сохранился и в настоящее время.

Рассмотрим более подробно взаимосвязь между адсорбцией и ионным обменом. При соприкосновении ППК с почвенным раствором происходит перераспределение их компонентов между обеими эффективными фазами. При этом фазы обогащаются одними компонентами и обедняются другими. Это обычный случай гетерогенного равновесия. Концентрирование вещества поверхностью одной из фаз гетерогенной системы называется адсорбцией. Фаза, поверхность которой концентрирует вещество, называется адсорбентом, а вещество, которое поглощается, - адсорбатом или адсорбтивом. Адсорбция связана с наличием на поверхности почвенных частиц свободных адсорбционных мест.

Если адсорбция осуществляется из смеси двух или более

адсорбирующихся веществ, то между ними возникает конкуренция за свободные адсорбционные места. Возникает процесс обмена: одно вещество, адсорбируясь, вытесняет другое. Этому способствует обратимость большинства сорбционных процессов. Процесс, обратный сорбции, называется десорбцией.

Поглощение ионов почвами из раствора, как правило, осуществляется посредством обменного механизма, т.к. в соответствии с требованием электронейтральности системы в целом, заряды на поверхности почвенных частиц в каждый момент времени нейтрализованы за счет поглощения эквивалентного количества ионов противоположного знака из раствора. При изменении состава жидкой фазы часть ионов переходит из раствора в ПК, а эквивалентное количество ионов из ПК переходит в раствор. Таким образом, адсорбция ионов почвами из раствора осуществляется посредством ионообменного механизма, который можно рассматривать как совокупность процессов сорбции-десорбции.

Процесс ионного обмена должен быть обратимым и эквивалентным. В противном случае нарушается требование электронейтральности макросистемы. Таким образом, ионным обменом называется обратимый процесс, в результате которого приведенные в тесный контакт фазы гетерогенной системы обмениваются катионами или анионами. Фазу, на которой осуществляется ионообменный процесс, называют ионообменником (обменником) или ионитом. Места на поверхности почвенных частиц, способные обменно адсорбировать ионы из раствора, называют обменными центрами или обменными местами. Ионы, принадлежащие поверхности почвенных частиц и обусловливающие их заряд, образуют слой потенциал-определяющих ионов. Ионы противоположного знака, компенсирующие поверхностный заряд, называют противоионами, а ионы в растворе, заряженные одноименно с поверхностью частицы - коионами. Слои потенциал-определяющих ионов и противоионов образуют так называемый двойной электрический слой (ДЭС).

Благодаря сходству процессов конкурентной адсорбции и ионного обмена для описания явлений ионообменного поглощения в почвах часто используют формальные уравнения изотерм, полученные для чисто адсорбционных процессов.

3.3. Уравнения адсорбции

Распределение ионов между твердой и жидкой фазами почв определяется, с одной стороны, свойствами самой системы (сос-

тавом и свойствами фаз, соотношениями между фазами, природой обменивающихся ионов), с другой - внешними по отношению к системе факторами (температурой и давлением). В экспериментах по ионному обмену и адсорбции перераспределение ионов между фазами обычно изучают при постоянной температуре и давлении. Получающиеся при этом зависимости между содержаниями поглощенных ионов в твердой фазе и равновесном растворе называют изотермами-изобарами или, кратко, изотермами соответственно ионного обмена или адсорбции.

Простейшим уравнением изотермы адсорбции является эмпирическое уравнение Фрейндлиха /107/:

$$\bar{x}/m = k_\varphi C^{1/n}, \qquad (3.1)$$

где $\bar{x}/m$ - количество адсорбированных ионов, приходящееся на единицу массы адсорбента, C - концентрация ионов в растворе, k_φ и n - эмпирические постоянные. Для удобства чаще используют линейную форму уравнения, которая получается после логарифмирования выражения (3.1):

$$\lg(\bar{x}/m) = \lg k_\varphi + 1/n \lg C . \qquad (3.2)$$

Если построить график зависимости $\lg(\bar{x}/m) = f(\lg C)$, то тангенс угла наклона прямой даст величину $1/n$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат - $\lg k_\varphi$ (рис.19).

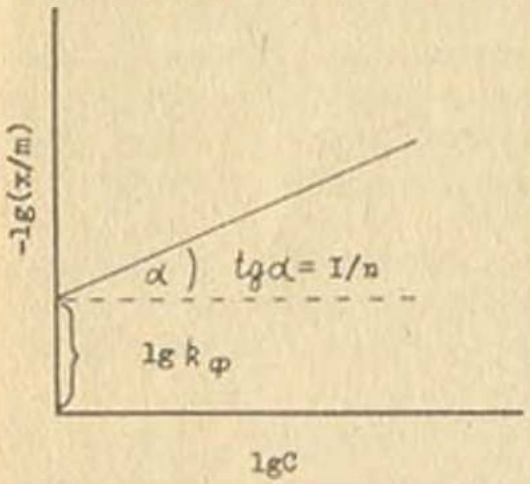


Рис.19. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в координатах уравнения (3.1)

Уравнение Фрейндлиха широко применяют для описания сорбции микроэлементов почвами из разбавленных растворов. Особенность его состоит в том, что оно описывает неограниченную адсорбцию. При $C \to \infty$, $\bar{x}/m \to \infty$, а это противоречит большинству экспериментальных результатов по адсорбции из конденсированных сред.

Другое широко распространенное уравнение изотермы адсорбции предложено Ленгмюром /127/. Оно получено исходя из модели обратимого адсорбционного процесса:

свободные места на поверхности	+	адсорбат	$\rightleftharpoons$	поверхностные адсорбционные комплексы	(3.3)

Обозначив количество адсорбционных комплексов, приходящихся на единицу массы адсорбента, через $\bar{x}/m$, а общее число свободных и занятых мест через $\bar{C}_\infty$ *, получим выражение, устанавливающее связь между концентрациями компонентов системы:

$$C + (\bar{C}_\infty - \bar{x}/m) \rightleftharpoons \bar{x}/m \ . \qquad (3.4)$$

Если к (3.4) применить закон действующих масс (ЗДМ), то после несложных преобразований получим:

$$\bar{x}/m = \bar{C}_\infty k_\Lambda C/(1+k_\Lambda C) \ , \qquad (3.5)$$

где k_Λ – константа равновесия Лэнгмюра для реакции (3.3).

В отличие от уравнения Фрейндлиха выражение (3.5) описывает ограниченную адсорбцию. При $C \to \infty$, $\bar{x}/m \to \bar{C}_\infty$, так как в этом случае единицей в знаменателе уравнения (3.5) можно пренебречь. При $C \to 0$ в знаменателе уравнения (3.5) можно пренебречь величиной $k_\Lambda C$ по сравнению с единицей. В этом случае

$$\bar{x}/m = \bar{C}_\infty k_\Lambda C \qquad (3.6)$$

Концентрация поглощенных ионов пропорциональна концентрации равновесного раствора, что является формальным выражением закона Генри, открытого при исследовании растворимости газов в жидкостях. Таким образом, в соответствии с уравнением Лэнгмюра, адсорбция из разбавленных растворов подчиняется закону Генри (область линейности), а в концентрированных растворах происходит постепенное насыщение адсорбента (область насыщения), после чего адсорбция прекращается.

Уравнение Лэнгмюра легко преобразовать в линейную форму, которая позволяет по экспериментальным данным рассчитывать постоянные параметры уравнения k_Λ и $\bar{C}_\infty$. Для этого строят графики функций:

$$m/\bar{x} = 1/\bar{C}_\infty + (1/\bar{C}_\infty k_\Lambda)(1/C) \qquad (3.7)$$

$$mC/\bar{x} = 1/\bar{C}_\infty k_\Lambda + C/\bar{C}_\infty \qquad (3.8)$$

Тангенсы углов наклона прямых и отрезки, отсекаемые на оси ор-

---

* Величину $\bar{C}_\infty$ в работах по адсорбции называют максимальной адсорбцией.

динат дают значения $1/\bar{C}_\infty k_A$ и $1/\bar{C}_\infty$ (рис.20).

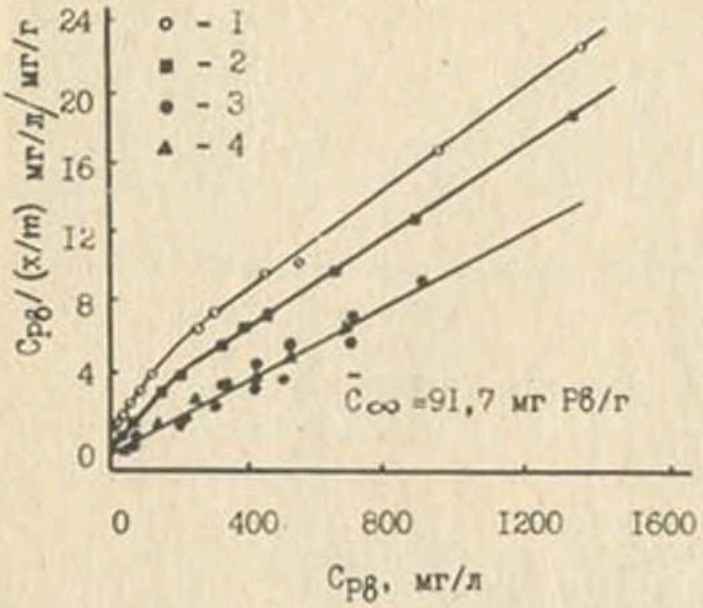


Рис.20. Изотерма адсорбции свинца Са-монтмориллонитом в координатах уравнениях Лэнгмюра (3.8) при соотношениях твердой и жидкой фаз: I-I:50, 2-I:I00,3-I:500, 4-I:I000 /II2/

Зависимости, представленные на рис.20, показывают, что уравнение (3.8) удовлетворительно описывает адсорбцию свинца Са-монтмориллонитом лишь при соотношениях твердой и жидкой фаз равных I:I000 и I:500, т.е. при относительно высоких обменных массах противоиона в растворе. При соотношениях твердой и жидкой фаз I:I00 и I:50 (относительно низких обменных массах противоиона в растворе) адсорбция не подчиняется классическому уравнению Лэнгмюра вследствие конкуренции со стороны ионов Ca^{2+}, насыщающих монтмориллонит /II2/.

Рассматривая схему (3.3) для одновременной адсорбции ионов нескольких видов, можно получить выражение, учитывающее конкуренцию между ними /7, 34/:

$$\frac{\bar{x}_A}{m} = \frac{\bar{C}_\infty k_A C_A}{1 + k_A C_A + k_B C_B + \ldots} \qquad (3.9)$$

Это выражение трансформируется к линейному виду, если предположить, что $k_A C_A + k_B C_B \ldots \gg 1$, и в знаменателе пренебречь единицей. Тогда

$$\frac{C_A/C_B}{\bar{x}_A/m} = \frac{k_B}{k_A \bar{C}_\infty} + \frac{1}{\bar{C}_\infty} \cdot \frac{C_A}{C_B} \qquad (3.10)$$

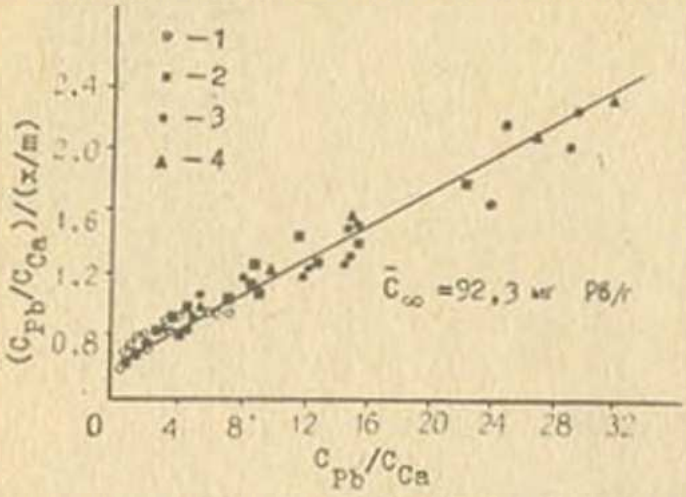


Рис.2I. Изотерма адсорбции свинца Са-монтмориллонитом в координатах уравнения конкурентной адсорбции Лэнгмюра (3.I0) при соотношениях твердой и жидкой фаз: I-I:50, 2-I:I00, 3-I:500, 4-I:I000 /II2/

Если $A = Pb^{2+}$, а $B = Ca^{2+}$, то данные, представленные на рис.20, удовлетворительно описываются уравнением (3.I0) (рис.2I).

Таким образом классическая форма изотермы адсорбции Лэнгмюра, как и уравнение Фрейндлиха, не всегда соответствует реально наблюдаемым зависимостям. Анализ данных литературы показывает, что и уравнение конкурентной адсорбции (3.9) имеет ограниченную применимость. В частности, оно плохо описывает специфическую адсорбцию двух противоионов в широком диапазоне концентраций (2-3 порядка).

3.4. Ранние формулировки уравнений ионного обмена

Ионообменную поглотительную способность почв количественно характеризуют двумя основными параметрами: емкостью обмена (ЕО - экстенсивный параметр) и константой ионообменного равновесия (К - интенсивный параметр). В зависимости от знака заряда обмениваемых ионов различают емкости катионного или анионного обмена (ЕКО и ЕАО соответственно).

Теоретически ЕО является постоянной величиной, соответствующей количеству фиксированных на поверхности почвенных частиц ионогенных групп, выраженному в миллиграмм-эквивалентах на единицу массы почвы в воздушно-сухом состоянии. Однако, в силу полифункциональности ППК, реально определяемые величины ЕО зависят от условий их определения (pH среды, природы обменивающихся ионов, концентрации раствора, соотношения фаз и других). Поэтому, в соответствии с конкретными научными и

практическими задачами, в почвоведении используют различные формулировки понятия емкости обмена, границы применимости которых специально оговаривают. Например, для характеристики ионообменной поглотительной способности почв в реальных условиях почвообразования используют так называемую эффективную емкость, под которой понимают общее количество катионов (анионов) в мг-экв на 100 г воздушно-сухой почвы, удерживаемое ею в обменном состоянии. Таким образом, $ЕКО_{эфф.}$ равна сумме содержаний обменных катионов.

При использовании понятия емкости обмена в теоретических уравнениях всегда имеют ввиду постоянную величину, не зависящую от pH среды и природы противоионов. При этом также предполагают, что вся емкость участвует в ионообменном процессе.

Все ранние формулировки уравнений изотерм ионного обмена основаны на формальном применении закона действующих масс к гетерогенным процессам, протекающим между твердой и жидкой фазами закрытой термодинамической системы. Стехиометрическое уравнение реакции ионного обмена в общем виде можно записать следующим образцом:

$$z_B A П_{z_A} + z_A B X_{z_B} \rightleftharpoons z_A B П_{z_B} + z_B A X_{z_A} \qquad (3.11)$$

где A и B – противоионы с зарядами z_A и z_B, X – общий коион с зарядом –1, П – символ ИОК с зарядами функциональных групп –1.

Впервые ЗДМ был использован для описания равновалентного обмена ионов на крахмале /67/ и пермутитах /110/. Считая обмен катионов эквивалентным, авторы получили выражение для константы обмена:

$$K_G = \frac{C_A \cdot \bar{C}_B}{\bar{C}_A \cdot C_B} = \frac{\bar{C}_B^2}{(ЕКО - \bar{C}_B)(C_B^\circ - C_B)} \qquad (3.12)$$

где C_B° – исходная концентрация катиона B в растворе.

В дальнейшем этот подход был развит в работах Керра /121/, который применил ЗДМ для описания гомо- и гетеровалентного обмена на глинах, цеолитах и почвах и впервые рассмотрел вопрос об активностях противоионов в твердой фазе, отождествляя их с концентрациями. Если в уравнении (3.11) $A = NH_4^+$, а $B = Ca^{2+}$, то выражение для константы ионообменного равновесия по Керру будет иметь вид:

$$K_к = \frac{a^2_{NH_4} \cdot \bar{a}_{CaП}}{a_{Ca} \cdot \bar{a}_{NH_4}} = \frac{c^2_{NH_4} \cdot \bar{c}_{CaП}}{c_{Ca} \cdot \bar{c}_{NH_4П}} \qquad (3.13)$$

Несколько ранее для описания ионообменных равновесий на плавленых цеолитах была предложена формула, представляющая собой гибрид уравнения ЗДМ и Фрейндлиха /142/:

$$\frac{\bar{c}_B^{\,1/z_B}}{\bar{c}_A^{\,1/z_A}} = K_{RK} \left(\frac{c_B^{\,1/z_B}}{c_A^{\,1/z_A}} \right)^{1/n} \qquad (3.14)$$

Формула хорошо описывает ионный обмен в тех случаях, когда он не подчиняется классическим выражениям ЗДМ. В частности, показана его применимость для изотерм одно-двухвалентного обмена в широком диапазоне концентраций /23/.

Своеобразие подхода, развитого при выводе уравнения (3.14), заключается в том, что твердая фаза рассматривалась как идеальный твердый раствор. Впоследствии эта концепция неоднократно использовалась при выводе уравнений изотерм ионного обмена. Одним из важных шагов в этом направлении явились работы Венслоу /151/. По его представлениям в случае бинарного обмена твердая фаза состоит из двух равномерно распределенных компонентов $АП_{z_A}$ и $ВП_{z_B}$. В этом случае активности противоионов в твердой фазе можно принять пропорциональными их мольным долям:

$$\bar{a}_A \sim \bar{N}_A = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} = \frac{\bar{c}_A}{ЕКО} \quad ,$$
$$\bar{a}_B \sim \bar{N}_B = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} = \frac{\bar{c}_B}{ЕКО} \quad . \qquad (3.15)$$

Подставляя эти выражения в уравнение ЗДМ вместо концентраций и используя активности противоионов в фазе раствора, получим

$$K_c = \frac{\bar{N}_{ВП}^{\,z_A} \cdot a_A^{z_B}}{\bar{N}_{АП}^{\,z_B} \cdot a_B^{z_A}} = \frac{\bar{c}_{ВП}^{\,z_A} \cdot a_A^{z_B}}{\bar{c}_{АП}^{\,z_B} \cdot a_B^{z_A}} \left(\bar{c}_{АП} + \bar{c}_{ВП}\right)^{z_A - z_B} . \qquad (3.16)$$

Величину K_c называют коэффициентом селективности Венслоу. Он имеет важное значение для характеристики избирательности об-

менника, так как непосредственно связан с отношением коэффициентов активности противоионов в обменнике. Если в уравнении (3.II) $A = Ca^{2+}$, а $B = Na^{+}$, то выражение для коэффициента селективности имеет вид:

$$K_c = \frac{\bar{c}^{\,2}_{NaП} \cdot a_{Ca}}{\bar{c}_{CaП} \cdot a^{2}_{Na}} \left(\bar{c}_{CaП} + \bar{c}_{NaП}\right). \qquad (3.I7)$$

Количественному описанию обмена ионов кальция и натрия в почвах придают большое значение в связи с прогнозированием осолонцевания почв и оценкой качества оросительных вод. Поэтому, большое количество работ во всем мире посвящено изучению именно этой системы. Из множества разнообразных уравнений изотерм ионного обмена для описания равновесия между Ca^{2+} и Na^{+} на почвах и их компонентах наилучшим, по-видимому, следует считать уравнение Гапона /I2, I3/. Автор вывел его, исходя из кинетических представлений. Не уменьшая строгости вывода, уравнение можно получить, применив ЗДМ к особым образом записанному стехиометрическому уравнению ионного обмена:

$$A_{1/z_A}П + 1/z_B B^{z_B} \rightleftharpoons B_{1/z_B}П + 1/z_A A^{z_A} \qquad (3.I8)$$

$$K_г = \frac{\bar{c}_B \cdot c_A^{1/z_A}}{\bar{c}_A \cdot c_B^{1/z_B}} \left(г\text{-}экв/л\right)^{1/z_A - 1/z_B} \qquad (3.I9)$$

Константа в уравнении Гапона имеет размерность, что обусловлено формой записи стехиометрического уравнения ионообменного процесса, которая предполагает как бы диссоциацию адсорбированных поливалентных катионов на несколько одновалентных. Это обстоятельство неоднократно подвергалось критике в работах различных авторов /46, I25/.

Для обмена ионов Ca^{2+} и Na^{+} уравнение Гапона имеет вид

$$\frac{\bar{c}_{Na}}{\bar{c}_{Ca}} = K_г \frac{c_{Na}}{c_{Ca}^{1/2}} \qquad (3.20)$$

Величины $K_г$, вычисленные по этому уравнению для разных почв США, оказались близкими к 0,5 (моль/л) /I43/.

Поглощающий комплекс большинства незасоленных почв насыщен,

в основном, ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}. Поэтому уравнение (3.20) для удобства практических расчетов часто используют в форме

$$\frac{\bar{C}_{Na}}{\bar{C}_{Ca} + \bar{C}_{Mg}} = K_{Г} \frac{C_{Na}}{(C_{Ca} + C_{Mg})^{1/2}} , \qquad (3.21)$$

которая предполагает, что обмен в системах $Ca^{2+} - Na^{+}$ и $Mg^{2+} - Na^{+}$ можно охарактеризовать приблизительно одинаковыми константами ионообменного равновесия. Таким образом, трехкатионный обмен сводят к бинарному.

3.5. Статистическая теория ионного обмена

Предположение Венслоу о пропорциональности активностей противоионов в твердой фазе их молярным долям, основанное на рассмотрении твердой фазы как идеального твердого раствора, преднамеренно игнорирует реальную структуру глинистых минералов, которую никак нельзя отождествлять с идеальным смешанным кристаллом. Учет реальной координации поглощенных ионов на поверхности кристаллической фазы дает статистическая модель ионообменного процесса.

Модель предполагает следующее: 1) ионы, компенсирующие заряд кристаллической решетки, находятся в квазиидеальном монослое ДЭС; 2) каждый противоион находится около одного из обменных центров и колеблется в некотором объеме, характерном для данного иона и его связи с обменным центром; 3) природа взаимодействия поглощенных ионов с обменными центрами (специфическое и неспецифическое) не влияет на количество адсорбированных противоионов, так как общее число элементарных зарядов, приходящихся на единицу поверхности, постоянно и инвариантно (отсутствуют свободные места); 4) многозарядный катион занимает несколько обменных центров; 5) в объем около каждого обменного центра могут проникать другие противоионы и вероятность обмена рассчитывается, исходя из вероятностей проникновения этих противоионов.

Применяя метод Фаулера и Гуггенгейма /84/, разработанный для описания адсорбции газов в мономолекулярном слое, к обмену ионов в системе твердая фаза-раствор, Кришнамурти, Дэвис и Оверстрит /125, 126/ предложили следующее выражение для константы обмена двух ионов:

$$K_{A-B}=\frac{\bar{C}_A^{\,z_B}}{\bar{C}_B^{\,z_A}}\cdot\frac{a_B^{\,z_A}}{a_A^{\,z_B}}\left(q_{r_A}C_A+q_{r_B}C_B\right)^{z_A-z_B}, \qquad (3.22)$$

где q_r - параметр, зависящий от валентности иона и поверхностной координации обменных центров. Если каждый адсорбированный на поверхности ион окружен четырьмя обменными центрами, то $q_r=(z+1)/2$. Таким образом, активности ионов в твердой фазе предполагают равными отношениям похожим на мольные доли в уравнении Венслоу, но, в отличие от них, учитывающим поверхностную координацию:

$$\bar{a}_A=\frac{\bar{C}_A}{q_{r_A}\bar{C}_A+q_{r_B}\bar{C}_B}, \qquad (3.23)$$

$$\bar{a}_B=\frac{\bar{C}_B}{q_{r_A}\bar{C}_A+q_{r_B}\bar{C}_B}.$$

Уравнение (3.22) удобно использовать для описания бинарного обмена из растворов, содержащих несколько видов противоионов. При этом изменяется только сомножитель в круглых скобках

$$K_{A-B}=\frac{\bar{C}_A^{\,z_B}}{\bar{C}_B^{\,z_A}}\cdot\frac{a_B^{\,z_A}}{a_A^{\,z_B}}\left(q_{r_A}C_A+q_{r_B}C_B+\ldots+q_{r_n}C_n\right) \qquad (3.24)$$

Выражения (3.22) и (3.24) хорошо описывают ионообменное поглощение микроэлементов почвами в широком интервале концентраций.

3.6. Термодинамическое уравнение изотермы ионного обмена

Условие равновесия реакции ионного обмена (3.II) $\Delta G_p=0$ (см. I.I). После незначительных преобразований из него можно получить выражение для термодинамической константы ионообменного равновесия:

$$K=\frac{\bar{a}_{BП}^{\,z_A}\cdot a_{AX}^{\,z_B}}{\bar{a}_{AП}^{\,z_B}\cdot a_{BX}^{\,z_A}}=e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}, \qquad (3.25)$$

где $\Delta G^\circ=z_A\bar{\mu}^\circ_{BП}-z_B\bar{\mu}^\circ_{AП}+z_B\mu^\circ_{AX}-z_A\mu^\circ_{BX}$. Вывод термодина-

мического уравнения изотермы обмена не требует никаких допущений и, потому, является наиболее строгим и общим.

При обмене ионов равной валентности выражение для константы упрощается:

$$\frac{a_A \cdot \bar{a}_B}{a_B \cdot \bar{a}_A} = K \ . \qquad (3.26)$$

Стехиометрическое уравнение ионного обмена можно записывать, используя представления об электролитической диссоциации солей в растворе:

$$z_B AП_{z_A} + z_A B^{z_B+} \rightleftharpoons z_A BП_{z_B} + z_B A^{z_A+} . \qquad (3.27)$$

В этом случае активности солей AX_{z_A} и BX_{z_B} в уравнении (3.25) можно выразить через активности ионов:

$$\begin{aligned} a_{AX_{z_A}} &= a_{A^+} \cdot a_{X^-}^{z_A} \ , \\ a_{BX_{z_B}} &= a_{B^+} \cdot a_{X^-}^{z_B} \ . \end{aligned} \qquad (3.28)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3.25), получим

$$\frac{\bar{a}_{BП}^{z_A}}{\bar{a}_{AП}^{z_B}} \cdot \frac{a_{A^+}^{z_B}}{a_{B^+}^{z_A}} = K_{эл} \ , \qquad (3.29)$$

где a_{A^+} и a_{B^+} – активности ионов A^{z_A+} и B^{z_B+} в растворе. При соответствующем выборе стандартных состояний, общем для всех компонентов системы, выражения (3.25) и (3.29) эквивалентны /32, 79/.

Так как в выражениях для термодинамических констант обмена используют активности, а не концентрации, то константы не зависят от положения точки равновесия на изотерме, а определяются только интегральным (суммарным) изменением свободной энергии процесса в целом и температурой. В соответствии с этим, сама по себе термодинамическая константа не дает никаких сведений о положении равновесия в условиях конкретного опыта.

3.7. Кажущиеся и концентрационные константы ионообменного равновесия

Если в уравнении (3.29) не учитывать коэффициенты активности ионов в твердой фазе, то величина

$$\tilde{K} = \frac{\bar{C}_B^{\,z_A}}{\bar{C}_A^{\,z_B}} \cdot \frac{a_A^{z_B}}{a_B^{z_A}} = K \frac{\bar{\gamma}_A^{\,z_B}}{\bar{\gamma}_B^{\,z_A}} \qquad (3.30)$$

называется кажущейся константой ионообменного равновесия. В отличие от термодинамической константы она определяется отношением коэффициентов активностей ионов в твердой фазе $\bar{\gamma}_A$ и $\bar{\gamma}_B$ и, потому, ее изменение дает информацию о взаимодействии противоионов в поглощенном состоянии. Кажущаяся константа ионообменного равновесия равновалентных ионов равна коэффициенту селективности Вензлоу (K_c), т.к. $z_A - z_B = 0$. В случае разновалентного обмена

$$\tilde{K} = K_c / (\bar{C}_{A\Pi} + \bar{C}_{B\Pi})^{z_A - z_B} . \qquad (3.31)$$

Если в уравнении (3.30) не учитывать также и коэффициенты активности противоионов в растворе, то получим выражение для концентрационной константы обмена:

$$\tilde{\tilde{K}} = \frac{\bar{C}_B^{\,z_A}}{\bar{C}_A^{\,z_B}} \cdot \frac{C_A^{z_B}}{C_B^{z_A}} = K \frac{\bar{\gamma}_A^{\,z_B}}{\bar{\gamma}_B^{\,z_A}} \cdot \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}} . \qquad (3.32)$$

В растворах с постоянной ионной силой отношение коэффициентов активности противоионов равного заряда можно считать приблизительно постоянным, если отсутствует специфическое взаимодействие между компонентами раствора. Тогда, с точностью до постоянного множителя $\tilde{\tilde{K}} = \tilde{K}$, концентрационную константу можно использовать для характеристики избирательности обмена наравне с коэффициентом селективности. Если комплексообразование в растворе играет существенную роль, то тезис о постоянстве отношения коэффициентов активности противоионов в растворе нуждается в проверке.

В зависимости от концентрационной шкалы, используемой для записи стехиометрического уравнения ионного обмена, различают молярную и моляльную константы, константы, выраженные в эквивалентных и мольных долях, адсорбционных единицах и смешанные, полученные при использовании различных концентрационных шкал в твердой и жидкой фазах.

Из уравнения (3.32) видно, что избирательность обменника к иону B возрастает в следующих случаях: I) при увеличении тер-

модинамической константы обмена; 2) при увеличении коэффициента активности иона, покидающего твердую фазу ($\bar{\gamma}_A$) и уменьшении коэффициента активности иона, входящего в нее ($\bar{\gamma}_B$); 3) при увеличении коэффициента активности иона B и уменьшении коэффициента активности иона A в растворе.

3.8. Коэффициенты разделения и распределения

Помимо констант ионообменного равновесия для характеристики перераспределения ионов между твердой и жидкой фазами используют коэффициент распределения

$$K_d \equiv \bar{c}_j / c_j \qquad (3.33)$$

Подстрочный индекс "j" обозначает, что концентрации относятся к одному виду ионов. Коэффициент распределения является выражением закона Генри для гетерогенных систем.

Так как в правой части соотношения использованы не активности, а концентрации ионов, то величина K_d зависит от состава раствора, выбора концентраций ионов, как и концентрационная константа ионообменного равновесия. При выборе для обеих фаз одной и той же концентрационной шкалы коэффициент распределения – положительная безразмерная величина, меняющаяся от 0 до ∞.

Способность обменника поглощать из раствора один из конкурирующих ионов в большей степени, чем другой, называется избирательностью или селективностью. Если обменник имеет особенно высокую избирательность по отношению к какому-либо иону по сравнению с другим, то говорят о его специфичности. Избирательность обменника наилучшим образом может быть охарактеризована коэффициентом разделения

$$D_{A-B} \equiv \frac{\bar{c}_B \cdot c_A}{\bar{c}_A \cdot c_B} = \frac{K_d(B)}{K_d(A)} \qquad (3.34)$$

Этот коэффициент часто используют в ионообменной химии под названием коэффициента избирательности /23/. Он равен концентрационной константе для равновалентного обмена (3.32).

3.9. Коэффициенты активностей ионов в фазе обменника

Применение термодинамического уравнения изотермы ионного обмена требует знания коэффициентов активности противоионов не

только в растворе, но и в обменной фазе. Чаще всего для расчета коэффициентов активности компонентов обменной фазы $АП_{z_A}$ и $ВП_{z_B}$ используют метод, основанный на зависимости коэффициентов селективности от ионного состава обменника, и уравнения Гиббса-Дюгема /32, 93, 108/*. Рассмотрим этот метод в наиболее упрощенном варианте, не учитывающем адсорбцию электролита и растворителя.

Из уравнений (3.17) и (3.30) следует, что

$$K_c = \kappa\left(\bar{f}_{АП}^{z_B} / \bar{f}_{ВП}^{z_A}\right), \qquad (3.35)$$

где $\bar{f}_{АП}$ и $\bar{f}_{ВП}$ – рациональные коэффициенты активностей адсорбированных ионов A и B. После логарифмирования и последующего дифференцирования этого выражения получаем одно из уравнений для расчета искомых величин:

$$d\ln K_c = z_B d\ln \bar{f}_{АП} - z_A d\ln \bar{f}_{ВП}. \qquad (3.36)$$

А так как необходимо рассчитать два коэффициента активности, следует составить второе уравнение, включающее оба неизвестных. Этим вторым уравнением является уравнение Гиббса-Дюгема для фазы обменника, рассматриваемой как твердый раствор, содержащий компоненты $АП_{z_A}$ и $ВП_{z_B}$

$$\bar{n}_{АП} d\bar{\mu}_{АП} + \bar{n}_{ВП} d\bar{\mu}_{ВП} = 0, \qquad (3.37)$$

где $\bar{n}_{АП}$ и $\bar{n}_{ВП}$ – числа молей компонентов $АП_{z_A}$ и $ВП_{z_B}$ в обменнике.

Разделив обе части выражения (3.37) на $(\bar{n}_{АП} + \bar{n}_{ВП})$, заменим химические потенциалы через их стандартные величины и активности:

$$\bar{N}_{АП} d\ln \bar{f}_{АП} \bar{N}_{АП} + \bar{N}_{ВП} d\ln \bar{f}_{ВП} \bar{N}_{ВП} = 0,$$

Так как общее содержание противоионов в обменнике постоянно и инвариантно ($\bar{N}_{ВП} = 1 - \bar{N}_{АВ}$), полученное выражение можно упростить:

$$\bar{N}_{АП} d\ln \bar{f}_{АП} + \bar{N}_{ВП} d\ln \bar{f}_{ВП} = 0. \qquad (3.38)$$

---

*) В зарубежной литературе по почвоведению чаще других используют метод Гейнса и Томаса, отличающийся тем, что в нем применяют эквивалентные доли противоионов в обменной фазе и в выражении для коэффициента селективности.

Это и есть второе уравнение для расчета коэффициентов активности противоионов в обменной фазе.

Выразим из (3.38) величину $d\ln \bar{f}_{ВП}$ и подставим ее в (3.36):

$$d\ln K_C = z_B d\ln \bar{f}_{АП} + \frac{z_A \bar{N}_{АП}}{\bar{N}_{ВП}} d\ln \bar{f}_{АП} .$$

После незначительных преобразований это уравнение можно записать следующим образом:

$$z_B d\ln \bar{f}_{АП} = \frac{z_B \bar{N}_{ВП}}{z_B \bar{N}_{ВП} + z_A \bar{N}_{АП}} d\ln K_C ,$$

где $(z_B \bar{N}_{ВП} / z_B \bar{N}_{ВП} + z_A \bar{N}_{АП}) = \bar{E}_{ВП}$ – эквивалентная доля иона B в обменнике. Следовательно:

$$z_B d\ln \bar{f}_{АП} = \bar{E}_{ВП} d\ln K_C . \qquad (3.39)$$

Рассуждая аналогичным образом, получим для компонента фазы обменника $ВП_{z_B}$:

$$z_A d\ln \bar{f}_{ВП} = -(1-\bar{E}_{ВП}) d\ln K_C . \qquad (3.40)$$

В качестве стандартных состояний примем моноионные формы обменника, находящиеся в равновесии с бесконечно разбавленным раствором, содержащим соль адсорбированного иона. При этом справедливы равенства:

при $\bar{E}_{АП} = 1$, $\bar{a}_{АП} = 1$, $\bar{f}_{АП} = 1$; при $\bar{E}_{ВП} = 1$, $\bar{a}_{ВП} = 1$, $\bar{f}_{ВП} = 1$. (3.41)

Решение полученной системы дифференциальных уравнений с учетом выбранных стандартных состояний позволяет получить в явной форме аналитические выражения для искомых коэффициентов активности и термодинамической константы:

$$z_B \ln \bar{f}_{АП} = \bar{E}_{ВП} \ln K_C - \int_0^{\bar{E}_{ВП}} \ln K_C \, d\bar{E}_{ВП} , \qquad (3.42)$$

$$z_A \ln \bar{f}_{ВП} = -\bar{E}_{АП} \ln K_C + \int_{\bar{E}_{ВП}}^1 \ln K_C \, d\bar{E}_{ВП} , \qquad (3.43)$$

$$\ln K = \int_0^1 \ln K_C \, d\bar{E}_{ВП} . \qquad (3.44)$$

Уравнения (3.42) – (3.44) обычно решают методом графического интегрирования. Для этого строят зависимость $\ln K_c$ от $\bar{E}_{вп}$. Ордината точки, соответствующей половине интервала интегрирования, дает приближенное значение всего интеграла. Например, в уравнении (3.44) значение интеграла приблизительно равно ординате точки $\bar{E}_{вп}=0,5$. Более точные значения интегралов можно получить, используя формулу трапеций.

Несмотря на общность и термодинамическую строгость, рассмотренный метод имеет скорее теоретическую, чем практическую ценность, так как коэффициенты активностей компонентов твердой фазы вычисляются из самих данных по ионообменному равновесию. Предсказать на его основе состояние равновесия без специальных экспериментов невозможно. Кроме того метод предполагает, что обменник монофункционален, а изменение коэффициента селективности ионообменного равновесия обусловлено взаимным влиянием обменных катионов друг на друга. В случае полифункциональных обменников, к которым относится и ШК, изменение K_c в значительно большей степени может зависеть от энергетической неоднородности обменных центров. В этом случае рассчитанные значения коэффициентов активностей и термодинамических констант будут автоматически учитывать неоднородность обменника.

Глава 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОГЛОЩЕННЫХ ИОНОВ С ПОЧВЕННЫМ ПОГЛОЩАЮЩИМ КОМПЛЕКСОМ

4.I. Виды адсорбционного взаимодействия

Рассмотренные выше уравнения изотерм имеют ограниченную применимость. Причины этого, по-видимому, кроются в большей сложности механизма ионообменных процессов в почвах, чем предполагают классические выражения. На характер изотермы влияют также взаимодействие ионов в обменной фазе и ассоциация ионов в растворе, в результате которой образуются ионные пары и комплексы. Еще большее значение имеет энергетическая неоднородность обменных центров ППК, обусловливающая неодинаковую прочность связи между поглощенными ионами и поверхностными функциональными группами.

Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Физическая адсорбция обусловлена действием молекулярных (ван-дер-ваальсовых) и электростатических сил. Молекулярные силы возникают вследствие кратковременных флуктуаций электронной плотности в атомах или молекулах, в результате которых образуются мгновенные диполи, обеспечивающие взаимное притяжение атомов или молекул к противоположно заряженным обменным центрам на поверхности почвенных частиц. Теплота адсорбции за счет молекулярных сил составляет I–2 ккал/моль (4–9 кДж/моль).

Электростатическое (кулоновское) взаимодействие между ППК и обменивающимися ионами обусловлено наличием у этих ионов зарядов, противоположных по знáку заряду потенциалопределяющего слоя почвенных частиц. Энергия такого взаимодействия велика и в отсутствие гидратации может достигать 50 ккал/моль (200 кДж/моль). Гидратация функциональных групп ППК и ионов в растворе снижает энергию взаимодействия, так как часть энергии, выделившейся при образовании связи, расходуется на перестройку гидратных оболочек взаимодействующих компонентов системы. В результате теплоты физической адсорбции за счет кулоновского взаимодействия редко превышают I0 ккал/моль (4I,8 кДж/моль). Молекулярные и кулоновские силы относятся к дальнодействующим. Их действие распространяется на несколько молекулярных слоев.

По характеру связей, образующихся между поглощенными ионами и функциональными группами на поверхности твердой фазы, различают неспецифическую и специфическую адсорбции. Неспецифическая адсорбция обусловлена молекулярными и кулоновскими силами и осуществляется, главным образом, в диффузной части ДЭС. Она мало

зависит от природы ионов. Взаимодействие такого типа с обменными центрами ППК характерно для ионов щелочных металлов, а также Mg^{2+}. Из анионов неспецифическая адсорбция характерна для NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-.

Специфическая адсорбция происходит в плотной части ДЭС и предполагает образование более прочных связей координационного типа. Она более избирательна, чем неспецифическая адсорбция и зависит как от природы обменных центров, так и от свойств противоионов. Почвой специфически адсорбируются катионы щелочно-земельных металлов и микроэлементов, а также их гидролизованные или полимерные формы. Этот механизм адсорбции характерен для анионов F^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и некоторых анионных форм микроэлементов, например, $HMoO_4^-$ и MoO_4^{2-}.

Хемосорбция сопровождается образованием прочных поверхностных соединений координационного и ковалентного типа. Поэтому теплоты процесса сопоставимы с теплотами образования химических связей и составляют от 30–40 до 100 ккал/моль (120–400 кДж/моль). Силы, обусловливающие хемосорбцию, короткодействующие, в следствие чего она весьма избирательна. Примечательной чертой этого процесса (помимо высокой теплоты) является способность практически полностью поглощать вещества из разбавленных растворов. Другой характерной чертой является затрудненность десорбции, которая связана с переходом системы в состояние с более высокой энергией и поэтому требует активации (рис.22). Молекулы некоторых органических веществ и газов в процессе хемосорбции могут диссоциировать на фрагменты в связи с происходящей перегруппировкой связей между атомами. При этом энергия молекулы (u_{A-B}) несколько увеличивается, а затем резко уменьшается в результате образования новых связей с поверхностными функциональными группами.

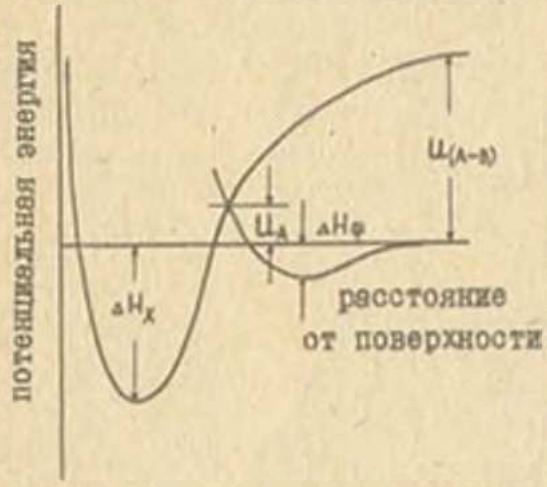


Рис.22. Профиль потенциальной энергии адсорбции: H_Φ – энтальпия физической адсорбции, H_X – энтальпия хемосорбции, u_A – энергия активации хемосорбции, u_{A-B} – энергия возбужденной молекулы

4.2. Влияние свойств ионов и состава ППК на избирательность ионообменного поглощения

При взаимодействии ионов, находящихся в составе почвенного раствора, с частицами ППК может осуществляться один какой-либо тип адсорбции или, в зависимости от условий эксперимента, несколько типов одновременно. Большое значение при этом имеют свойства катионов и состав ППК. В табл.7 представлен характерный для большинства почв ряд ионов в порядке возрастания прочности их связи с ППК, а также некоторые физико-химические характеристики этих ионов.

Таблица 7

Физико-химические свойства катионов /22, 70, 80, II8/

Параметр	Катионы, в порядке возрастания (слева направо) прочности их связи с ППК									
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
r, Å	0,78	0,98	I,33	I,43	I,49	I,65	0,89	I,I7	57	83
r^*, Å	I0,0	7,90	5,30	5,37	5,09	5,05	I0,8	9,6	-	-
n	I2,6	8,4	4,0	4,4	-	-	I3,2	I0,0	-	-
A, у.е.	6,9	23,0	39,I	I8,0	85,5	I33,0	24,3	40,I	27,0	55,9
N	3	II	I9	-	37	55	I2	20	I3	26

Примечание. r и r^* – соответственно радиусы негидратированного и гидратированного ионов; n – число гидратации; A – атомная масса; N – атомный номер.

Основным фактором, определяющим избирательность почв к катионам в обратимом сорбционном процессе, является величина заряда. Для равнозарядных ионов избирательность почв увеличивается: I) с увеличением радиуса негидратированных ионов в результате увеличения поляризуемости их электронных оболочек и уменьшения степени гидратации; 2) с уменьшением радиуса гидратированных ионов и чисел их гидратации из-за уменьшения энергетических затрат на перестройку гидратных оболочек; 3) с увеличением атомных номеров и атомных масс, так как в этом случае все большее значение приобретают первое и второе условие.

Физико-химические характеристики NH_4^+ не вполне соответствуют его месту в ряду сродства, поскольку он является комплексным ионом. Положение H^+ (точнее иона гидроксония H_3O^+), радиус которого составляет I,35 Å, трудно установить. Формально его следо-

вало бы поместить за калием. Однако к функциональным группам слабокислотной природы H^+ проявляет аномально высокое сродство, большее, чем многие поливалентные катионы /45, 78/.

Способность почв десорбировать катионы изменяется в обратном порядке и подчиняется закономерностям, обратным тем, которые установлены для сорбционного процесса.

На избирательность почв большое влияние оказывает химический и минералогический состав ППК. Так, вермикулит обладает высокой селективностью к ионам K^+, NH_4^+, Rb^+ и Cs^+. Причина состоит, по-видимому, в том, что эффективный диаметр негидратированных ионов калия и аммония практически совпадает с размерами гексагональных пустот, образующихся между кремнекислородными тетраэдрическими слоями вермикулита, а ионы рубидия и цезия входят в эти пустоты, слегка деформируясь. При достижении некоторой степени насыщения кристаллов вермикулита калием или аммонием наблюдается сжатие кристаллического пакета и вермикулит переходит в другой алюмосиликат - слюду.

Обратный переход слюды в вермикулит при обеднении внешнего раствора названными выше ионами происходит весьма медленно, т.к. доступ десорбирующего иона в гексагональные пустоты "сжатого" минерала затруднен. Это обусловливает некоторую кинетическую необратимость обменных процессов с участием ионов калия, аммония, рубидия и цезия на вермикулите. Вопрос о том, следует ли понимать эту необратимость как термодинамическую, в настоящее время недостаточно ясен /29/. Некоторые авторы связывают с присутствием вермикулита в ППК высокую максимальную адсорбцию ионов Pb^{2+} и Cu^{2+}, которые, по их мнению, образуют полимерные гидроксиды в межпакетном пространстве минерала, подобно ионам Al^{3+} /115/.

Органическое вещество почв специфически адсорбирует многие поливалентные металлы, образуя соединения координационного типа /3, 109/. Высокую избирательность к ионам свинца и кадмия проявляют оксиды железа, алюминия, марганца /119, 130/.

Экспериментально установлено, что прочность связи анионов с ППК возрастает в ряду:

$$Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} \ll PO_4^{3-} < SiO_4^{4-} < OH^-$$

Как и в случае катионного обмена, основным фактором, определяющим энергию взаимодействия анионов с положительно заряженными обменными центрами ППК, является их валентность. Ион OH^- (как и H_3O^+) характеризуется аномально высоким сродством к почвам.

В щелочных и нейтральных почвах обычно наблюдается отрицательная адсорбция Cl^-, NO_3^- и SO_4^{2-}. В кислых почвах, богатых полуторными окислами, можно наблюдать положительную адсорбцию этих анионов.

Селективность положительно заряженных обменных центров к анионам значительно выше, чем отрицательно заряженных к катионам. Это связано со специфической природой этих центров и более низкой степенью их гидратации. Как уже отмечалось, анионы PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} способны хемосорбироваться почвами с образованием дополнительных отрицательных зарядов на поверхности почвенных частиц.

4.3. Влияние полифункциональности ППК на изотерму ионного обмена

Рассмотренные в предшествующих разделах формальные уравнения изотерм ионного обмена получены для процессов, протекающих на монофункциональных обменниках с относительно однородным распределением зарядов по поверхности частиц. Почвенный поглощающий комплекс не удовлетворяет этим требованиям, что является одной из причин несоответствия реальных изотерм теоретическим выражениям.

Энергетическая неоднородность обменных центров ППК по разному влияет на изотермы обмена различных пар ионов. Если в обмене участвуют ионы, для которых не характерно специфическое взаимодействие с обменными центрами ППК, это влияние будет минимальным. Действительно, при обмене равновалентных катионов $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ и $NH_4^+ - K^+$ на черноземных почвах не обнаружено существенной зависимости коэффициента селективности от соотношения катионов в ППК /54, 58/. При обмене ионов, специфически адсорбируемых почвами, например, $Ca^{2+} - Cd^{2+}$, влияние неоднородности отчетливо прослеживается в характере самой изотермы (рис.23).

В соответствии с уравнением (3.30) зависимость, изображенная на рис.23, должна быть прямолинейной, причем тангенс угла наклона прямой должен соответствовать значению $\tilde{K}$ для обмена ионов Ca^{2+} и Cd^{2+}. В действительности получена ломаная линия, имеющая два четко выраженных прямолинейных участка. Такую форму изотерм в литературе трактуют как результат бифункциональности обменника. Об энергетической неоднородности обменных центров свидетельствует также зависимость $\tilde{K}$ от доли Cd^{2+} в ППК (рис.24).

В наиболее полном виде теория адсорбции на неоднородных поверхностях изложена в монографии С.З.Рогинского /71/, а теория обмена на полифункциональных обменниках – в работах Ю.А.Кокотова /29, 30, 31/. Если предположить, что обменные центры ППК располо-

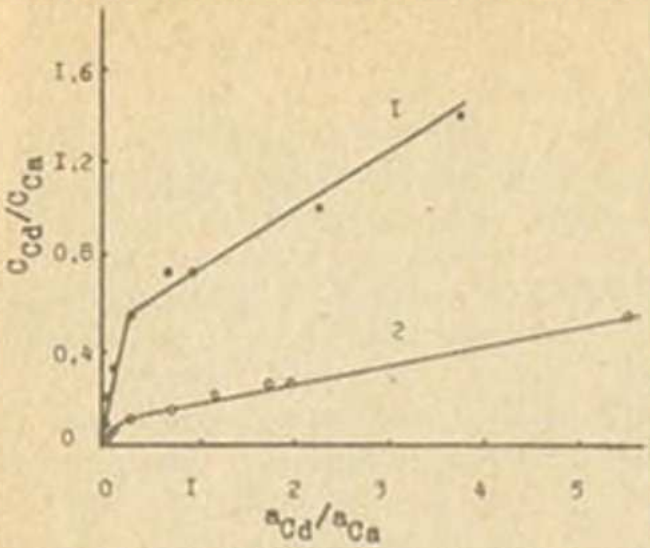


Рис.23. Изотермы ионного обмена $Ca^{2+} - Cd^{2+}$ на Ca-формах серой лесной почвы в координатах уравнения ЗДМ: I - гор. А (0-19 см), 2 - гор.В (19-31 см)

жены дискретно, а обмен на каждой группе относительно однородных центров протекает независимо и подчиняется выражению (3.30), то общее уравнение изотермы ионного обмена можно представить в виде суммы простых уравнений изотерм обмена на каждой группе обменных центров в отдельности:

$$\bar{C}_B = \sum_{i=1}^{n} \frac{\bar{C}_{\infty,B,i}}{\frac{1/K_i}{a_A/a_B}} \qquad (4.1)$$

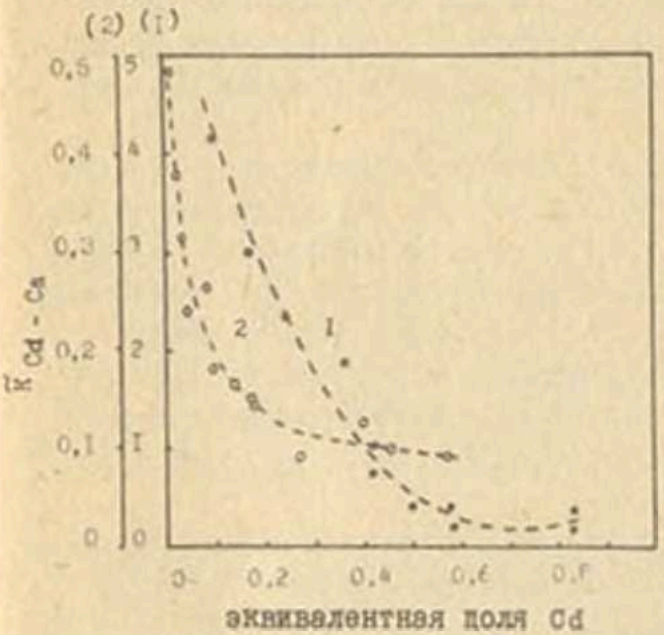


Рис.24. Зависимость кажущихся констант и ионнообменного равновесия Ca^{2+} и Cd^{2+} на серой лесной почве от доли кадмия в сумме обменных катионов: I - гор.А (0-19 см), 2 - гор.В (19-31 см)

В случае сплошного распределения обменных центров по параметру $\tilde{K}_i$, суммирование заменяют интегрированием и вводят функцию распределения обменных центров по этому параметру.

Проанализируем несколько экспериментальных изотерм, полученных при исследовании взаимодействия Са-насыщенных почв с растворами азотнокислых солей, содержащих пары противоионов $Ca^{2+} - Pb^{2+}$ и $Ca^{2+} - Cu^{2+}$. Отметим, что все обменивающиеся катионы специфически адсорбируются почвами и образуют ассоциаты с компонентами раствора. Например, ионы Pb^{2+} в азотнокислом растворе входят в состав ионных пар $PbOH^+$, $PbNO_3^+$, $Pb(NO_3)_2^\circ$, $PbHCO_3^+$, $PbCO_3^\circ$. В почвенных растворах, имеющих более сложный химический состав, ассоциатов значительно больше. Расчет химического равновесия в таких системах представляет довольно сложную задачу, которую решают с помощью ЭВМ (см. гл.I). При рассмотрении растворов азотнокислых солей задача несколько упрощается и активности свободных ионов Me^{2+} можно рассчитать, применяя упоминавшийся выше метод простой итерации.

Вычисление параметров уравнения (4.I) и определение количества слагаемых, стоящих под знаком суммы, можно производить двумя способами. Один из них основан на применении принципа последовательного заполнения неоднородных поверхностей адсорбирующимися ионами. В соответствии с этим принципом при адсорбции молекул или ионов неоднородными поверхностями в первую очередь заполняются обменные центры, которые обладают наибольшим сродством к адсорбирующемуся веществу. Этот способ получил условное название метода последовательного разложения экспериментальных изотерм (МПР) /59, 60/.

Другой способ нахождения неизвестных параметров уравнения (4.I) ($\tilde{K}_i$, $\bar{C}_{\infty,B,i}$ и n) учитывает вклад каждой группы обменных центров в суммарную изотерму путем подбора оптимальных значений этих параметров, обеспечивающих наилучшую сходимость экспериментальных и расчетных величин. Он реализован в виде специальной программы для ЭВМ. В табл.8 представлены значения максимальной адсорбции по Pb^{2+} и Cd^{2+} и кажущиеся константы ионообменного равновесия для двух почв, рассчитанные по МПР и подбором с помощью ЭВМ.

В большинстве случаев оба метода позволяют достичь удовлетворительного качества аппроксимации экспериментальных изотерм (рис.25). В отдельных случаях МПР дает меньшую точность по сравнению с подбором на ЭВМ в результате ошибок, возникающих при

Таблица 8

Значения параметров уравнения изотермы обмена $Ca^{2+} - Pb^{2+}$ и $Ca^{2+} - Cd^{2+}$ на выщелоченном черноземе и серой лесной почве

Горизонт, глубина, см	Противо-ионы	Способ расчета	$\bar{K}_I$	$\bar{K}_2$	мг-экв/100 г $\bar{C}_{\infty,1}$	мг-экв/100 г $\bar{C}_{\infty,2}$	Стандартные отклонения, %
			Чернозем выщелоченный				
A, 0-12	$Ca^{2+} - Pb^{2+}$	МПР	1429	13,30	11,50	10,70	7,81
		ЭВМ	1190	7,75	12,00	13,80	6,67
A, 0-12	$Ca^{2+} - Cd^{2+}$	МПР	62,50	0,97	6,67	17,78	37,90
		ЭВМ	28,57	1,09	5,52	18,22	5,20
			Серая лесная почва				
B, 19-31	$Ca^{2+} - Cd^{2+}$	МПР	7,58	0,085	3,33	39,33	16,00
		ЭВМ	3,64	0,080	3,87	40,22	10,00

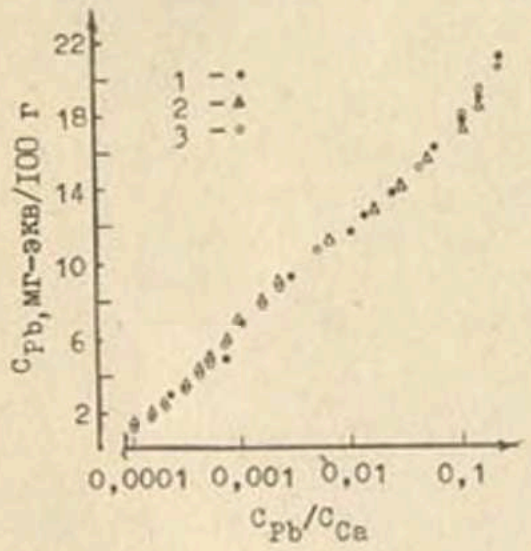


Рис.25. Изотермы обмена $Ca^{2+} - Pb^{2+}$ на Са-формах чернозема выщелоченного, гор.А (0-12 см): 1 - экспериментальные точки, 2 - рассчитанные по МПР, 3 - рассчитанные подбором на ЭВМ

графическом разложении экспериментальных изотерм на линейные участки.

В обоих случаях параметры, рассчитываемые из экспериментальных изотерм, не следует считать индивидуальными характеристиками ионообменных свойств отдельных поверхностных функциональных групп. Это эффективные величины, характеризующие конкретный

ионообменный процесс. Вопрос об их устойчивости (характеристичности), по-видимому, связан с предстазительностью самой изотермы и требует дальнейшего изучения. Кроме того подобный подход к описанию ионообменных равновесий на полифункциональных обменниках автоматически относит неидеальное поведение обменивающихся компонентов в фазе ионита за счет полифункциональности. Наличие двух групп обменных центров в ППК может служить причиной S-образной формы изотермы /30/.

Поглощение ионов металлов почвами часто сопровождается некоторым подкислением равновесных растворов вследствие вытеснения обменного водорода в раствор. На этом принципе основано определение обменной кислотности почв. При поглощении почвами катионов поливалентных металлов, обладающих способностью специфически взаимодействовать с ППК, это явление выражено значительно сильнее, чем при адсорбции ионов щелочных металлов. Значительное под-

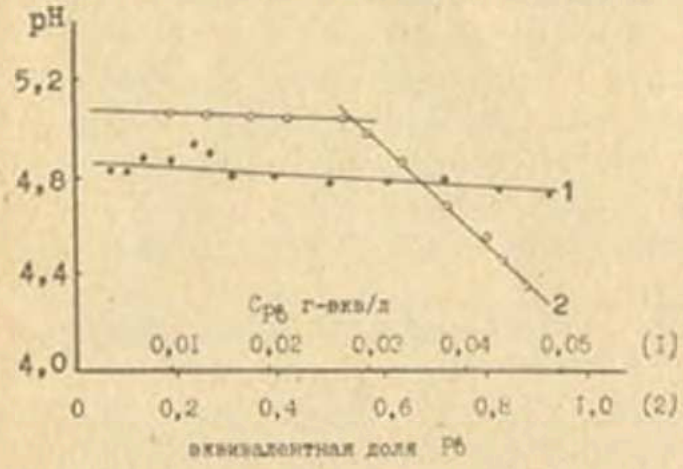


Рис.26. Изменение pH равновесных растворов (2) в зависимости от доли свинца в ППК чернозема выщелоченного (гор.В) по сравнению с значениями pH исходных растворов (1)

кисление равновесных растворов наблюдается, например, при поглощении свинца Са-насыщенными почвами (рис.26).

Механизм этого явления до конца не изучен. Помимо вытеснения обменного водорода, остающегося в ППК даже после насыщения почвы кальцием, возможна также адсорбция заряженных гидроксокомплексов, образующихся в нейтральных или очень слабокислых растворах. При этом на каждую поглощенную ионную пару приходится по одному иону H^+, остающемуся в растворе. Другой причиной подкисления может быть образование осадков труднорастворимых гидроксидов или основных солей. Возможность такого процесса в экспериментах по ионному обмену можно оценить, используя диаграммы растворимости

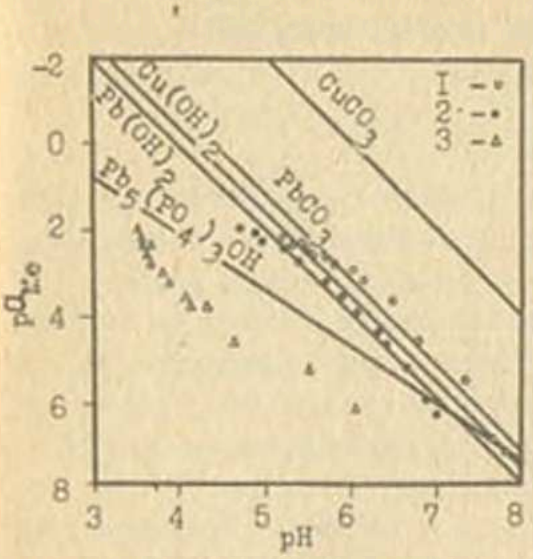


Рис.27. Активности ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в равновесных суспензиях почв и кривые растворимости соединений этих элементов: I - лугово-черноземная карбонатная почва (Cu), 2 - чернозем типичный (Pb), 3 - серая лесная почва (Pb)

/6I/.

На рис.27 показана диаграмма растворимости некоторых соединений меди, кадмия и свинца в координатах - $\ell g\, a_{Me} = f(pH)$ с нанесенными на ней значениями активностей свободных ионов Me^{2+} в равновесных растворах, рассчитанными с помощью МИП. Активности ионов Pb^{2+} в равновесных растворах серой лесной почвы оказываются много ниже тех значений, которые необходимы для образования какого-либо труднорастворимого соединения. В равновесных растворах лугово-черноземной карбонатной почвы и чернозема типичного возможно осаждение гидроксидов меди и свинца. Однако чтобы дать более определенный ответ на вопрос об образовании осадков в рассматриваемых системах, необходима постановка специальных исследований, в полной мере удовлетворяющих требованиям, изложенным в разделе I.4.

Глава 5. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МИГРАЦИИ СОЛЕЙ В ПОЧВАХ

5.I. Моделирование равновесий массообмена фаз почвы

Изменение состава фаз почвы происходит в результате перераспределения веществ в ходе межфазового обмена, а также миграции растворов и почвенного воздуха по профилю.

Моделирование массообмена фаз производят на основе математических выражений, характеризующих равновесия взаимодействий между фазами почвы (см. рис. I). Один из вариантов такой модели /42/, представляет собой совокупность уравнений, описывающих следующие явления:

I) растворение CO_2 почвенного воздуха в почвенном растворе (уравнение (2.II)) и диссоциацию угольной кислоты ((2.I2), (2.I3));
2) растворение - кристаллизацию гипса и кальцита (уравнения (2.I4) и (2.I5));
3) равновесия ионного обмена (уравнения изотерм ионного обмена $Ca^{2+}-Na^{+}$ и $Ca^{2+}-Mg^{2+}$ по Гапону (3.I9)).

Необходимые для расчета равновесий активности ионов в растворе вычисляют с помощью модели ионных пар. Для этого используют выражения для констант устойчивости ионных пар ((2.9) и аналогичные уравнения для других ионных пар), уравнения закона сохранения массы по $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}$ (2.I0) и закона сохранения заряда (сумма концентраций катионов, выраженных в мгэкв/л, должна быть равна сумме концентраций анионов, чтобы раствор оставался электронейтральным). Кроме того в систему уравнений модели входят выражение для вычисления ионной силы раствора по концентрациям свободных ионов и заряженных ионных пар (2.4) и выражение для расчета коэффициентов активности ионов исходя из значения ионной силы раствора (2.7).

Для решения полученной замкнутой системы уравнений составлена система программ для ЭВМ с названием "LIBRA ", листинги которой приведены в цитированной выше работе. Эта система программ, во-первых, вычисляет концентрации и активности ионов в растворе, содержания обменных катионов в ППК и количества почвенных гипса и кальцита после установления равновесия реакций межфазного обмена; во-вторых, рассчитывает солевой баланс слоя (или навески) почвы с учетом массообмена фаз.

В качестве входной информации при расчетах в ЭВМ вводят значения констант равновесий; исходные составы всех фаз в рассмат-

риваемой системе и соотношение количеств раствора и твердых фаз (т.е. влажность почвы).

Модель позволяет рассматривать изменения состава фаз почв, происходящие: I) при водной миграции растворенных солей; 2) в результате внесения в почву дополнительных количеств гипса или кальцита; 3) в результате сочетания факторов I и 2.

Пример расчета для случая гипсования образца осолонцованной почвы с последующей промывкой показан в табл. 9,I0 /42/. Исходный образец характеризуется составами почвенного раствора и обменных катионов, приведенными в табл. 9. Влажность его 32 %. Известны значения констант ионного обмена на рассматриваемой почве $K_{Na^+-Ca^{2+}}$ =0,73; $K_{Ca^{2+}-Mg^{2+}}$ = 0,38, а парциальное давление в почвенном воздухе – 0,006 атм. Рассматриваются изменения состава фаз почвы при промывке ее раствором, имеющим состав (ммоль/л): $C_{Ca^{2+}}$ =0,70; $C_{Mg^{2+}}$ = 0,28; C_{Na^+} = 0,I5; $C_{SO_4^{2-}}$ = 0,58; C_{Cl^-} = 0,24. Промывку производят ступенчато: за каждую ступень

Таблица 9

Состав исходной почвы (к примеру использования программы для ЭВМ "LIBRA")

N	Состав почвенного раствора, ммоль/л					Состав обменных катионов, ммоль/I00 г			$CaCO_3$ г/I00 г	Гипс, г/I00г
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+		
I	0,I2	0,34	26,42	0,20	I8,40	I,I8	0,43	I,72	6,70	0,0

(балансовый период) часть почвенного раствора (в данном примере – 7 %) замещают на такое же количество промывной воды, после чего система приходит в равновесие (программа вычисляет равновесный состав фаз). Затем производят следующую ступень промывки и т.д. Результаты расчета приведены в табл.I0. Если промывка производится без применения гипсования, то происходит, в основном, только постепенное разбавление почвенного раствора с незначительным увеличением доли кальция в ППК. В результате гипсования резко увеличивается содержание Ca^{2+} в почвенном растворе. При этом часть его, связывая гидрокарбонат-ионы, выпадает в осадок в форме кальцита, а другая часть переходит в обменное состояние, вытесняя Na^+ в раствор. Происходит рассолонцевание почвы. За

Таблица 10

Результаты расчета состава фаз промываемой осолонцованной почвы при гипсовании и без него

Балансовый период	Концентрация почвенного раствора, ммоль/г			pH	Обменные катионы, ммоль/100 г почвы			$CaCO_3$, г/100 г почвы
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	
Без гипсования								
Исходное равновесие	0,15	0,14	31,28	8,0	1,25	0,44	17,04	6,69
1	0,13	0,11	28,32	8,0	1,31	0,44	16,92	6,68
2	0,12	0,10	26,03	8,0	1,37	0,44	16,80	6,68
3	0,11	0,09	24,25	8,0	1,43	0,44	16,67	6,68
При внесении гипса (5 %)								
Исходное равновесие	10,63	3,60	112,90	7,2	2,67	0,33	14,43	6,71
1	10,64	3,18	104,26	7,2	2,93	0,32	13,92	6,71
2	10,66	2,85	96,89	7,2	3,19	0,31	13,43	6,71
3	10,88	2,57	90,51	7,2	3,43	0,30	12,96	6,71

счет связывания гидрокарбонат-ионов и увеличения минерализации раствора его pH снижается.

Приведенный пример наглядно показывает эффективность использования математической модели для оценки (прогноза) состава фаз при различных способах мелиорации.

5.2. Математические модели водной миграции солей в почвах

Для рассмотрения миграции солей в почвах в модели, кроме равновесных соотношений, включают уравнения, описывающие процессы переноса. Это /55/ конвективный перенос (перемещения молекул мигранта, увлекаемых движущимся потоком); молекулярная диффузия в направлении потока; гидродинамическая дисперсия и внутрипоровая конвекция; массообмен между движущимся раствором и микропорами внутри почвенных макроагрегатов; гравитационно-струйчатые движения (гравитационная неустойчивость), обусловленные различием в плотности у растворов, находящихся в почве и поступающих туда извне. Кроме того, в этом случае приходится учитывать и кинетику процессов массообмена фаз. Вопросы количественного опи-

сания таких явлений изложены в специальной литературе, например, в цитированной выше работе. Примеры использования моделей для решения исследовательских задач приведены Редли и др. /68/.

В некоторых случаях в рассмотрение включают и другие процессы – корневую деятельность растений, биологическую активность микроорганизмов и т.д. Для этого модель дополняют соотношениями, описывающими продуцирование CO_2 почвенной биотой, поглощение элементов из почвенного раствора в процессе питания и выделение продуктов диссимиляции, а также влияние органических выделений на коэффициенты активности ионов в растворе и т.д.

В целом, математическое моделирование почвенных процессов представляет собой итеративный процесс последовательного улучшения моделей путем внесения в них дополнительных элементов или улучшения описания взаимодействий между отдельными блоками с обязательной проверкой каждого варианта модели. Оно неразрывно связано с физическим моделированием /55/. Черпая данные об отдельных процессах или их совокупности в целом из физических моделей, математическое моделирование, в свою очередь, представляет материал для планирования экспериментов с целью получения недостающих сведений.

Анализ имеющихся данных показывает, что сочетание физического и математического моделирования в настоящее время является, по-видимому, наиболее действенным методом исследования химических процессов в почвах, а полученные математические модели представляются наиболее эффективным средством для использования результатов таких исследований при решении практически важных задач современного почвоведения.

ЛИТЕРАТУРА

I. Адерихин П.Г., Волкова Г.С. - Научн. докл. высш. школы. Биол. науки, 1962, № 4, с. 196-201.

2. Айдаров И.П., Клыков В.Е., Пестов Л.Ф., Шульгин Д.Ф. - Почвоведение, 1978, № 8, с. 134-140.

3. Александрова Л.Н. Органическое вещество почв и процессы его трансформации. - Л., 1980. 158 с.

4. Афанасьева Т.В., Василенко В.И., Терешина Т.В., Шеремет Б.В. Почвы СССР. М., 1979. 380 с.

5. Барановская В.А. - Тр. Волж. НИИ орош. земледелия, 1973, вып. 2, с. 201-203.

6. Бицок Д. - Изв. СО АН СССР, сер. биол. наук, 1980, вып. 2, с. 10-20.

7. Бойд Г.Е., Шуберт Ф., Адамсон А.У. - В сб.: Хроматографический метод разделения ионов. М., 1949, с. 257-391.

8. Вернадский В.И. - Почвоведение, 1913, № 2-3, с. 1-21.

9. Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. - В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., 1968, с. 361-400.

10. Воробьева Л.А., Рудакова Т.А. - Почвоведение, 1980, № 3, с. 50-58.

11. Воробьева Л.А., Новых Л.Л., Рудакова Т.А. - Вестн. Московск. ун-та, сер. 17, 1982, № 2, с. 10-14.

12. Гапон Е.Н. - Химизация соц. земл., 1932, № 11-12, с.18.

13. Гапон Е.Н. - ЖОХ, 1933, т. 3, вып. 1, с. 145-152.

14. Гедройц К.К. - Журн. оп. агрон., 1906, т. 7, кн. 5, с. 521-561. Цит. по: Гедройц К.К. Избр. соч., - М., 1955, т. 1, с. 31-59.

15. Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв. - М., 1933. Цит. по: К.К.Гедройц. Избранные сочинения. - М., 1955, т. 1, с. 243-383.

16. Гельферих Ф. Иониты. М., 1962, с. 178.

17. Глинский Б.А., Грязнов Б.С., Дынин В.С., Никитин Е.П. Моделирование как метод научного ис-

следования. М., I965. 248 с.

I8. Горбунов Н.И., Токарева В.М. - В кн.: Проблемы советского почвоведения. М., I946, № I4, с. I7I-I87.

I9. Гордеева Г.И. Физико-химические исследования природных и искусственных карбонатов кальция и магния. - Автореф. канд. дис. Новосибирск, I969.

20. Горев Л.Н., Пелешенко В.И. Мелиоративная гидрохимия. Киев, I984. 256 с.

2I. Гридасова Е.Г. - В кн.: Орошаемые почвы и методы их изучения. Ташкент, I976, с. 60-64.

22. Грим Р.Е., Минералогия глин. 2-е изд. М., I959. 452 с.

23. Грисбах Р. Теория и практика ионного обмена. М., I962. 499 с.

24. Дараб К., Редли М. - В кн.: Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв. М., I980, с. I08-I57.

25. Зборищук Н.Г. - В кн.: Основные проблемы охраны почв. М., I975, с. 97-I00.

26. Иванов С.Н. Физико-химический режим фосфатов торфов и дерново-подзолистых почв. Минск, I962, 25I с.

27. Карбонатные породы. /Чилингар Дж., Биссел Г., Фейрбридж Р. - ред. М., I97I, т. 2, 267 с.

28. Ковда В.А. Основы учения о почвах. М., I973, т. I, 447 с.

29. Кокотов Ю.А. - ЖФХ, I965, т. 39, вып. 7, с. I633-I66I.

30. Кокотов Ю.А. - ЖФХ, I966, т. 40, № 2, с. 294I-2948.

3I. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л., I980. I49 с.

32. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., I970. I06 с.

33. Кудеярова А.Ю., Полякова Г.В. - Агрохимия, I973, № I0, с. II9-I24.

34. Курс физической химии./Герасимов Я.И. - ред. I970, т. I. 592 с.

35. Макаров Б.Н. - ДАН СССР, I959, т. I28, № 5, с. I050-I052.

36. Малинин С.Д. - Геохимия, I978, № I0, с. I452-I465.

37. Маттсон С. Почвенные коллоиды. М., 1934. 123 с.

38. Мина В.И., Макаров Б.Н., Мацкевич В.Б., Штатнов В.И. – Почвоведение, 1963, № 6, с. 48.

39. Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Левченко В.М. – Почвоведение, 1977, № 2, с.49–58.

40. Минкин М.Б., Горбунов Н.И., Садименко П.А. Актуальные вопросы физической и коллоидной химии почв. Ростов, 1982. 277 с.

41. Мироненко Е.В., Моргун Е.Г., Пачепская Л.Б., Пачепский Я.А. – В кн.: Тез. докл. VI делегатск. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. Тбилиси, 1981, т. I, с. 103–104.

42. Мироненко Е.В., Пачепский Я.А., Понизовский А.А. Моделирование массообмена фаз почв на основе термодинамических уравнений физико-химических равновесий. – Экомодель, № 5, Пущино, 1981. 52 с.

43. Муратова В.С., Пачепский Я.А., Понизовский А.А. – Почвоведение, 1980, № 5, с. 91–101.

44. Никольская Ю.П., Гордеева Г.И., Мошкина И.А. – Геология и геофизика, 1967, т. 3, с. 34–47.

45. Никольский Б.П. – Почвоведение, 1934, № 2, с.180–189.

46. Никольский Б.П., Парамонова В.И. – Усп. химии, 1939, т. 8, вып. 10, с. 1535–1567.

47. Новых Л.Л. Подвижность некоторых химических компонентов в осушаемых дерново-подзолистых грунтово-оглеенных почвах на карбонатных породах. – Автореф. канд. дисс. М., 1984.

48. Орлов Д.С. – Науч. докл. высш. школы. Сер. биол. науки, 1967, № 10, с. 95–106.

49. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974. 331 с.

50. Орлов Д.С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ. – Итоги науки и техники, сер. почвовед. и агрохим., 1979, т. 2.

51. Орлов Д.С. – В кн.: Проблемы диагностики и мелиорации солонцов. Новочеркасск, 1980, с. 62–73.

52. Орлов Д.С., Цикурина Н.Н. – Вест. Моск. ун-та. Сер. почвовед., 1962, № 2, с. 57–62.

53. Пачепская Л.Б., Пачепский Я.А., Мироненко Е.В. – В кн.: Имитационное моделирование и

экология. М., 1975, с. 51-58.

54. Пачепский Я.А. - Агрохимия, 1984, № 7, с. 72-79.

55. Пачепский Я.А., Мироненко Е.В., Моргун Е.Г., Понизовский А.А. - В кн.: Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв./Ковда В.А., Сабольч И. - ред. М., 1980, с. 158-209.

56. Пачепский Я.А., Пачепская Л.Б., Мироненко Е.В., Моргун Е.Г. - В кн.: Почвоведение и агрохимия (проблемы и методы). Пущино, 1977, с. 209-214.

57. Пачепский Я.А., Понизовский А.А. - Почвоведение, 1980, № 1, с. 52-61.

58. Пинский Д.Л. - В кн.: Тез. докл. У делегатск. съезда Всесоюзн. об-ва почвоведов. Минск, 1977, т. 2, с. 65-67.

59. Пинский Д.Л. - Почвоведение, 1982, № 9, с. 51-58.

60. Пинский Д.Л. - В кн.: Региональный экологический мониторинг. М., 1983, с. 114-121.

61. Пинский Д.Л., Фиала К. - Почвоведение, 1985, № 9, с. 30-37.

62. Понизовский А.А., Лепешков И.Н., Орлова В.Т. - Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 11, с. 3130-3137.

63. Понизовский А.А., Орлова В.Т., Пачепский Я.А. - Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 11, с. 3138-3143.

64. Понизовский А.А., Пачепский Я.А. - Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, № 1, с. 161-167.

65. Понизовский А.А., Пачепский Я.А., Ашчян Т.О. - Вестн. Моск. ун-та, 1983, № 3, с. 58-62.

66. Почвоведение./Кауричев И.С. - ред. 3-е изд. М., 1982, с. 78.

67. Раковский А.В. К учению об адсорбции. 1913, 194 с.

68. Редли М., Пачепский Я.А., Мироненко Е.В. - В кн.: Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв./Ковда В.А., Сабольч И. - ред. М., 1980, с. 210-230.

69. Рекомендации по мелиоративной оценке, освоению и использованию гипсоносных почв под орошаемое земледелие. М., 1979. 42 с.

70. Робинсон Р.А., Стокс Р.Г. Растворы

электролитов. М., I963, 646 с.

7I. Р о г и н с к и й С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.-Л., I948. 640 с.

72. Р о д е А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск, I97I. 92 с.

73. Р о з а н о в Б.Г., К о в д а В.А. - В кн.: Основы учения о почвах. М., I973, с. I27-I58.

74. С а п р ы к и н Ф.Я. Геохимия почв и охрана природы. Л., I984, с. 47.

75. С е м е н ч е н к о В.К. Физическая теория растворов. М.-Л., Гостехиздат, I94I, 344 с.

76. С н а к и н В.В., З а в и з и о н А.А. - В кн.: Исследования почв и почвенных режимов в степных биогеоценозах Приазовья. Вып. 2, М., I979, с. 44-54.

77. С о к о л о в а Т.А. Закономерности профильного распределения высокодисперсных минералов в различных типах почв. М., I985. 84 с.

78. С о л д а т о в В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск, I972. 220 с.

79. С п о з и т о Г. Термодинамика почвенных растворов. Л., I984. 247 с.

80. Справочник химика. 2-е изд., т. 3. М.-Л., I965, I005 с.

8I. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Л., I975, т. I, 2.

82. Теоретические основы процессов засоления - рассоления почв./Боровский В.М., Соколенко Э.А.- ред. Алма-Ата, I98I. 296 с.

83. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. М., I984, 39 с.

84. Ф а у л е р Р., Г у г г е н г е й м Э. Статистическая термодинамика. М., I949.

85. Ф о р т е с к ь ю Дж. Геохимия окружающей среды. М., I985, с. I66.

86. Х и т р о в Н.Б. - Почвоведение, I984, № 3, с. 3I-43.

87. Ш е н о н Р.Ю. Имитационное моделирование систем - искусство или наука. М., I978, 4I8 с.

88. Ш к у р и н о в П.И. - В сб.: Почвоведение и агрохимия, вып. 2, Минск, I974, с. I3I.

89. Э т к и н с П. Физическая химия. М., I980, т. I. 580 с.

90. Игнатьева О.К., Понизовский А.А., Кийко Л.Д., Орлова В.Т. - В кн.: I Международн. геохимический конгресс, СССР (Москва). М.: 1973, т. 4, кн. I, с. 305-313.

91. Adams F. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1971, v.35, p. 421-426.

92. Akin G.W., Lagerwerf J.V. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, v.29, p. 343-352.

93. Argersinger W.J., Davidson A.W., Bonner O.D. - Trans. Kansas Acad. Sci., 1950, v.53, N 1-4, p. 404.

94. Arnaud R.J., Herbillon A.J. - Geoderma, 1973, v.9, N 4, p. 279-298.

95. Baham J. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1984, v.48, N 3, p. 525-531.

96. Bennet H.C., Adams F. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1972, v.36, p.288-291.

97. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G. Stability constants of metal-ion complexes, with solubility products of inorganic substances. II. Inorganic ligands. London, 1958.

98. Breemen, van N. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, v.37, p. 101-107.

99. Chave K.E., Schmalz R.F. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, v.30, p. 1037-1048.

100. Daly F.P., Brown C.W., Kester D.R. - J. Phis. Chem., 1972, v.76, p. 3664-3668.

101. Darab K., Csillag J., Pintér I. - Agrokemia és Talajtan, 1977, t.26, N 3-4, p. 219-250.

102. Darab K., Rédly L., Csillag J. - Agrokemia és Talajtan, 1979, t.28, N 3-4, p. 399-410.

103. Davies C.W. Ion association. London, 1962. 190 p.

104. Drake J.J. - Water resources research, 1980, v.16, N 2, p. 381-386.

105. Erdey - Gruz T. Transport folyamok vizes, oldatokban. Budapest, 1971, 357-399.

106. Eugster H.P., Harvie Ch.E., Weare J.H. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v.44, p. 1335-1347.

107. Freundlich H. Kapillarchemie. - Angew. Chem., Leipzig, 1907. 749 S.

108. Gaines G.L., Thomas H.C. - J. Chem. Phis., 1953, v.21, N 4, p. 714-718.

109. Gamble D.S., Schnitzer M., Kern-dorf H., Langford C.H. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, v.47, N 7, p. 1311-1323.

110. Gans R. - Centralbl. fur Mineral., Geol. und Paläont., 1913, B.22, S. 699-728.

111. Garrels R.M., Thompson M.E. - Amer. J. of Sci., 1962, v.260, p. 57-66.

112. Griffin R.A., Au A.K. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1977, v.41, N 5, p. 880-888.

113. Halla F. - Z. fur Physik. Chemie, Neue Folge, 1970, B.73, H. 3-6, S. 268-276.

114. Harter R.D., Foster B.B. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1976, v.40, p. 239-242.

115. Harter R.D. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1979, v.43, N 4, p. 679-683.

116. Harvie Ch.E., Möller N., Weare J.H. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, v.48, N 4, p. 723-751.

117. Haseman J.E., Brown E.H., Whitt C.D. - Soil Sci., 1950, v.70, p. 257-271.

118. Jenny H., Reitemeier R. - J. Phys. Chem., 1935, v.39, p. 593.

119. John M.K. - Environ. Letters, 1971, v.2, p. 173-181.

120. Kern D.M. - J. Chem. Educ., 1960, v.37, p. 14-23.

121. Kerr H.W. - J. Am. Soc. Agr., 1928, v.20, p. 309-325.

122. Khasawneh F.E. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1971, v.35, p. 426.

123. Kielland J. - J. Amer. Chem. Soc., 1937, v.59, N 9, p. 1675-1678.

124. Kitano Y. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, v.35, p. 1973-1980.

125. Krishnamoorthy C., Davis L.E., Overstreet R. - Science, 1948, v.108, N 2808, p.439-440.

126. Krishnamoorthy C., Overstreet R. Soil Sci., 1949, v.68, N 4, p. 307.

127. L a n g m u i r I. - J. Amer. Chem. Soc., 1916, v.38, N 10, p. 2221-2295.

128. L a v a d o R.S. - Geoderma, 1983, v.29, N 1, p. 59-66.

129. L e v y R. - Soil Sci. Soc. Amer. J.,1981, v.45, N 6, p. 1070-1073.

130. L i m d a h l B.L., S h o g e r b o l R.K. - Environ. Sci. Technol., 1977, v.11, N 13, p. 1202-1207.

131. L i n d s a y W.L. Chemical equilibria in soils. N.Y., 1979. 449 p.

132. L i n d s a y W.L., M o r e n o E.C. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1960, v.24, N 3, p. 177-182.

133. M o n a g h a n P.H., L y t l e M.L. - J. Sediment. Petrol., 1956, v.26, p. 111-118.

134. O r l o v D.S. Physical chemistry. - The encyclopedia of soil science, part 1. /Rhoades W., Pinkle Ch. W. - ed., 1979, p. 377-382.

135. P a c h e p s k y Ya.A.,- In:System analysis and simulation. 1980, B.5,Berlin, p.457.

136. P i t m a n J.I. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v.42, N 12, p. 1885-1897.

137. P l u m m e r L.N., M a c k e n z i e F.T. - Amer. J. Sci., 1974, v.274, p. 65-68.

138. P o n i z o v s k y A.A., M i r o n e n k o E.V., P a c h e p s k y Ya.A. - Geoderma, 1985, v.36, N 1, p. 37-44.

139. R e a r d o n E.J., L a n g m u i r D. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v.40, p. 549-554.

140. R i e m s d i j k, v a n W.H., B o u m a n s L.J.M., H a a n, d e F.A.M. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1984, v.48, N 3, p. 537-541.

141. R o u t e r J.H., P e r d u e E.M. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v.41, p. 325-334.

142. R o t h m u n d V., K o r n f e l d G. - Z. Anorg. Allg. Chem., 1918, B.103, N 1-4, S. 129-163.

143. Soil chemistry. A.Basic elements. Amsterdam, ESPC, 1976. 281 p.

144. S p a r k s D.L. - Soil Sci. Soc. Amer. J.,1984, v.48, N 3, p. 514-518.

145. S p o s i t o G. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1984, v.48, N 3, p. 531-536.

146. S p o s i t o G., H o l t z c l o w K.M. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1977, v.41, N 2, p. 330-337.

147. S u a r e z D.L. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1977, v.41, p. 310-315.

148. S u a r e z D.L., R h o a d e s J.D. - Soil Sci. Soc. Amer. J., 1982, v.46, N 4, p. 716-722.

149. T a n j i K.K. - Environ. Sci. and Technol.,1969, v.3, p. 656-661.

150. T h o m p s o n H.S. - J. Roy. Agr. Soc. Engl., 1850, v.11, p. 68-74.

151. V a n s e l o w A.P. - Soil Sci., 1932, v.33,N2,p. 95-113.

152. W a y T. - J. Roy. Agr. Soc. Engl., 1850, v.11, N 1, p. 313-379.

153. W i n l a n d H.D. - J. Sediment. Petrol., 1969, v.39, p. 1579-1587.

154. Y a m a g u c h i M., F l o c k e r W.J., H o w a r d P.D. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1967, v.31, p. 164-167.

155. Y a s u n i s h i A., Y o s h i d a P. - J. Chem. Eng. Data, 1979, v.24, N 1, p. 11-14.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение 3
Глава I. Использование понятий и методов химической термодинамики для описания химических равновесий в почвах 4
I.I. Метод моделирования и его использование в почвоведении 4
I.2. Идентификация основных понятий термодинамики применительно к рассмотрению равновесий в почвах 8
I.3. Построение термодинамических уравнений массообмена фаз почвы I3
I.4. Порядок применения понятий и методов термодинамики для описания процессов в почвах . . I5
Глава 2. Количественное описание растворимости солей и CO_2 в почвенном растворе I7
2.I. Методы вычисления активностей ионов и солей в растворах I7
2.2. Взаимодействие газовой и жидкой фаз почвы 29
2.3. Растворимость гипса в водных растворах солей и почвенных растворах 35
2.4. Растворимость кальцита в водных растворах солей и почвенных растворах 42
2.5. Растворимость других малорастворимых соединений в почвенных растворах. Использование диаграмм растворимости для почвенно-геохимических оценок . 49
Глава 3. Почвенный поглощающий комплекс и ионообменная поглотительная способность почв 56
3.I. Состав почвенного поглощающего комплекса и образование зарядов на поверхности почвенных частиц . 56
3.2. Адсорбция и ионный обмен 6I
3.3. Уравнения адсорбции 62
3.4. Ранние формулировки уравнений ионного обмена . . 66
3.5. Статистическая теория ионного обмена 70
3.6. Термодинамическое уравнение изотермы ионного обмена 7I
3.7. Кажущиеся и концентрационные константы ионообменного равновесия 72

3.8. Коэффициенты разделения и распределения 74
3.9. Коэффициенты активности в фазе обменника 74
Глава 4. Взаимодействие поглощенных ионов с почвенным поглощающим комплексом 78
4.I. Виды адсорбционного взаимодействия 78
4.2. Влияние свойств ионов и состава ПК на избирательность ионообменного поглощения 80
4.3. Влияние полифункциональности ПК на изотерму ионного обмена 82
Глава 5. Построение математических моделей миграции солей в почвах 88
5.I. Моделирование равновесий массообмена фаз почвы . 88
5.2. Математические модели водной миграции солей в почвах 90
Литература 92

А.А.Понизовский, Д.Л.Пинский, Л.А.Воробьева

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ В ПОЧВАХ

Зав. редакцией Н.М.Глазкова
Редактор Н.А.Кук
Технический редактор Г.Д.Колоскова

Н/К

Подписано в печать 05.02.86. Л-66II4. Формат 60x90/I6.
Бумага офс. №2. Офсетная печать. Усл.печ.л. 6,5.
Уч.-изд.л. 5,56. Тираж 500 экз. Заказ №1386
Цена 20 коп. Заказное

Ордена "Знак Почета" издательство Московского университета.
I03009, Москва, ул.Герцена, 5/7.
Типография ордена "Знак Почета" изд-ва МГУ.
II9899, Москва, Ленинские горы