

УДК 631.413.4

М. Б. МИНКИН, А. П. ЕНДОВИЦКИЙ, В. М. ЛЕВЧЕНКО

## АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

Результаты расчета реальных равновесных концентраций различных форм ионов в почвенных растворах солонцов показывают, что в ионные пары связано 15—50%  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ , 17—60%  $\text{SO}_4^{--}$ ; 1—18%  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$  и 70—91%  $\text{CO}_3^{--}$ .

Часть ионов, содержащихся в природных водах и почвенных растворах, находится в ассоциированном состоянии. Процесс ассоциации, т. е. образование ионных пар, наиболее сильно выражен у карбонатных, сульфатных, магниевых и кальциевых ионов. При этом образуются ассоциированные нейтральные пары  $\text{CaSO}_4^0$ ;  $\text{MgSO}_4^0$ ;  $\text{CaCO}_3^0$ ;  $\text{MgCO}_3^0$  или несущие заряд  $\text{MgHCO}_3$ ;  $\text{CaHCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3'$ ;  $\text{NaSO}_4'$ ;  $\text{CaOH}$ ;  $\text{MgOH}$ .

Процесс ассоциации не тождествен процессу образования молекул. Здесь не образуются электронные пары, свойственные ковалентной связи, а образование «ионных пар» связано с электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов [1].

Провести четкую границу между комплексными ионами и чисто ионными парами нельзя. Существует следующий критерий, позволяющий различать эти два типа образований: в ионной паре гидратационные сферы обоих ионов остаются неизменными, хотя они отчасти и перекрываются. В комплексных же ионах гидратационные оболочки реагирующих частиц сливаются и образуют единую гидратационную оболочку для всей частицы.

Большинство работ, посвященных ассоциации ионов, относятся к морской воде. Образованием ионных пар объясняется различие между расчетными и экспериментально найденными величинами коэффициентов активности ионов в морской воде. Наибольшие отклонения существуют для коэффициентов активности  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ; для коэффициентов активности  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  они незначительны [6, 14].

Для океанской воды Гаррелс и Томпсон [18] подсчитали, что при 25° и 1 атм давления в ионные пары связано 91%  $\text{CO}_3^{--}$ ; 46%  $\text{SO}_4^{--}$ ; 31%  $\text{HCO}_3^-$ ; 13%  $\text{Mg}^{++}$ , 9%  $\text{Ca}^{++}$ ; 1%  $\text{Na}^+$ . Близкие к этим величины получили Кестер и Питкович [21].

По Брусиловскому [3], в морской воде примерно 1/3 ионов  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Ca}^{++}$  существует в форме незаряженных сульфатных ионных пар.

Строго говоря, ионная форма главных компонентов свойственна в полной мере лишь маломинерализованным водам. По мнению Гаррелса и Крайста [6], концентрация «полной ионизации» главных компонентов, растворенных в природных водах, при ионной силе раствора ( $\mu$ ) ниже примерно 0,03—0,05 вполне справедлива.

Вместе с тем в последнее время появились работы, в которых предпринимаются попытки рассчитать образование ионных пар для некоторых сравнительно маломинерализованных вод [8, 11, 15]. В частности, Матвеева и Левченко [15] рассчитали, что для воды Отказненского водохранилища (Ставропольский край), имеющей минерализацию около 1,0—1,3 г/л ( $\mu=0,024-0,032$ ), в ионные пары связано 16—38% ионов  $\text{Ca}^{++}$ , 14—25%  $\text{Mg}^{++}$ ; 59—75%  $\text{CO}_3^{--}$ , 17—37%  $\text{SO}_4^{--}$  и до 18%  $\text{HCO}_3^-$ . Осо-

бенно сильно связывается в ионные пары ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , что в свою очередь отражается на степени насыщенности воды  $\text{CaCO}_3$  — она уменьшается в 1,3—5,1 раза.

Оправдывается предвидение Вернадского [5] о «гипотетичности и даже фиктивности ионной формы выражения состава вод», если этот метод не подкрепляется расчетом, основанным на константах реальных процессов комплексообразования.

Несмотря на то, что ионные равновесия в водных растворах сильных электролитов интенсивно изучаются уже в течение нескольких десятков лет, реальный учет комплексообразования между важнейшими ионами природных вод осуществляется весьма редко. По-видимому, основным препятствием является наличие вычислительных трудностей. В самом деле, требуется определить концентрацию множества возможных форм нахождения важнейших ионов, т. е. решить не сводящуюся к линейной системе нескольких десятков уравнений. Некоторые указания по решению этой системы имеются у Гаррелса и Крайтса [6]. Хелгесон [14] и Семенов [13] составили программу для электронной вычислительной машины и произвели трудоемкие расчеты весьма сложных систем. Эленборгена с сотр. [15] составили алгоритм решения этой задачи методом последовательного приближения на вычислительной машине М-20 и рассчитали содержание комплексных форм ионов в поверхностных водах разных географических зон СССР. Авторы предлагают коэффициенты, характеризующие степень ассоциации ионов в ионные пары, численно равные долям свободных ионов в растворе. Однако остается открытым вопрос о диапазоне ионной силы раствора, для которого можно употреблять эти коэффициенты.

Как любой физико-химический процесс, образование ионных пар связано со многими параметрами (температурой, давлением, ионной силой и составом раствора).

При расчете концентрации ионных пар необходимо знание их констант диссоциации. Для большинства ионных пар, образованных главными ионами, определены константы диссоциации при температуре  $25^\circ$  и неизвестно их изменение в зависимости от температуры и давления. В то же время эти факторы могут оказать существенное влияние на степень диссоциации ионных пар, а следовательно, и на величины констант диссоциации [20, 21, 23].

Кроме того, степень устойчивости ионных пар при одних и тех же условиях у разных авторов отличается друг от друга. Например, Гринволд [19], Гаррелс и Томпсон [18] приводят термодинамическую константу диссоциации  $\text{CaCO}_3^0$  ( $pK_{\text{CaCO}_3^0}$ ) при  $25^\circ$  и 1 атм давления, равную около 3,0—3,2; Накаяма [24] дает значение константы  $pK_{\text{CaCO}_3^0} = 4,48$ .

Лафон [22], анализируя работы ряда авторов, пришел к выводу, что  $pK_{\text{CaCO}_3^0} = 3,1 \pm 0,3$ ; а Мартынова с соавт. [10] для  $22^\circ$  приводит значение  $pK_{\text{CaCO}_3^0} = 4,39$ .

Кроме того, величины концентрационных констант диссоциации в значительной мере зависят от ионной силы раствора, а согласно данным Яцимирского и Тегюшкиной [16], при  $\mu > 0,8$  и от химического состава раствора.

Однако, несмотря на вышеизложенное, имеется реальная возможность расчета равновесных состояний растворов с достаточной степенью точности. По данным Батлера [2], значения констант диссоциации достаточно точно оцениваются по уравнению Дэвиса. В частности, при  $\mu = 0,1$  ошибка составляет менее 3%, а при  $\mu = 0,5$  менее 8%.

В связи с этим в данной работе впервые сделана попытка количественно оценить формы ионов в почвенных растворах солончаковых солонцов Нижнего Дона.

Почвенный раствор вытесняли этиловым спиртом по методике Комаровой [9].

При расчетах, согласно Гаррелсу и Крайсту [6], Заводнову [8], можно не учитывать ионные пары  $\text{NaCl}^0$ ;  $\text{NaHCO}_3^0$ , а также ионные тройники:  $\text{CaCl}_2^0$ ;  $\text{MgCl}_2^0$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3^0$ . Результаты наших исследований показывают, что в рассматриваемом интервале рН от 7,5 до 9,0 можно также пренебречь крайне незначительной концентрацией гидроксокомплексов  $\text{MgOH}^+$  и  $\text{CaOH}^+$   $= 0,01 \cdot 10^{-3} - 0,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Таким образом, имеется две группы исходных уравнений.

Первая группа — уравнения материального баланса:

$$\Sigma \text{Ca} = [\text{Ca}^{++}] + [\text{CaHCO}_3^+ ] + [\text{CaCO}_3^0 ] + [\text{CaSO}_4^0 ], \quad (1)$$

$$\Sigma \text{Mg} = [\text{Mg}^{++}] + [\text{MgHCO}_3^+ ] + [\text{MgCO}_3^0 ] + [\text{MgSO}_4^0 ], \quad (2)$$

$$\Sigma \text{Na} = [\text{Na}^+ ] + [\text{NaCO}_3^+ ] + [\text{NaSO}_4^+ ], \quad (3)$$

$$\Sigma \text{SO}_4 = [\text{SO}_4^{--}] + [\text{CaSO}_4^0 ] + [\text{MgSO}_4^0 ] + [\text{NaSO}_4^+ ], \quad (4)$$

$$\Sigma \text{CO}_3 = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{CaCO}_3^0 ] + [\text{MgCO}_3^0 ] + [\text{NaCO}_3^+ ], \quad (5)$$

$$\Sigma \text{HCO}_3 = [\text{HCO}_3^- ] + [\text{CaHCO}_3^+ ] + [\text{MgHCO}_3^+ ]. \quad (6)$$

Вторая группа уравнений — выражения для концентрационных констант диссоциации комплексных ионов (ионных пар):

$$K_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{[\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}]}{[\text{CaSO}_4^0 ]}; \quad K_{\text{MgSO}_4^0} = \frac{[\text{Mg}^{++}] [\text{SO}_4^{--}]}{[\text{MgSO}_4^0 ]};$$

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{[\text{Ca}^{++}] [\text{HCO}_3^- ]}{[\text{CaHCO}_3^+ ]}; \quad K_{\text{MgHCO}_3^+} = \frac{[\text{Mg}^{++}] [\text{HCO}_3^- ]}{[\text{MgHCO}_3^+ ]};$$

$$K_{\text{CaCO}_3^0} = \frac{[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{CaCO}_3^0 ]}; \quad K_{\text{MgCO}_3^0} = \frac{[\text{Mg}^{++}] [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{MgCO}_3^0 ]};$$

$$K_{\text{NaSO}_4^+} = \frac{[\text{Na}^+ ] [\text{SO}_4^{--}]}{[\text{NaSO}_4^+ ]}; \quad K_{\text{NaCO}_3^+} = \frac{[\text{Na}^+ ] [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{NaCO}_3^+ ]}.$$

Заменив в уравнениях (1) — (6) величины концентраций комплексных частиц через их значения, определяемые уравнениями диссоциации, получим:

$$\Sigma \text{Ca} = [\text{Ca}^{++}] \left( 1 + \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{K_{\text{CaCO}_3^0}} + \frac{[\text{HCO}_3^- ]}{K_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{[\text{SO}_4^{--}]}{K_{\text{CaSO}_4^0}} \right); \quad (7)$$

$$\Sigma \text{Mg} = [\text{Mg}^{++}] \left( 1 + \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{K_{\text{MgCO}_3^0}} + \frac{[\text{HCO}_3^- ]}{K_{\text{MgHCO}_3^+}} + \frac{[\text{SO}_4^{--}]}{K_{\text{MgSO}_4^0}} \right); \quad (8)$$

$$\Sigma \text{Na} = [\text{Na}^+ ] \left( 1 + \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{K_{\text{NaCO}_3^+}} + \frac{[\text{SO}_4^{--}]}{K_{\text{NaSO}_4^+}} \right); \quad (9)$$

$$\Sigma \text{CO}_3 = [\text{CO}_3^{--}] \left( 1 + \frac{[\text{Ca}^{++}]}{K_{\text{CaCO}_3^0}} + \frac{[\text{Mg}^{++}]}{K_{\text{MgCO}_3^0}} + \frac{[\text{Na}^+ ]}{K_{\text{NaCO}_3^+}} \right), \quad (10)$$

$$\Sigma \text{HCO}_3 = [\text{HCO}_3'] \left( 1 + \frac{[\text{Ca}^{++}]}{K_{\text{CaHCO}_3'}} + \frac{[\text{Mg}^{++}]}{K_{\text{MgHCO}_3'}} \right), \quad (11)$$

$$\Sigma \text{SO}_4 = [\text{SO}_4''] \left( 1 + \frac{[\text{Ca}^{++}]}{K_{\text{CaSO}_4}} + \frac{[\text{Mg}^{++}]}{K_{\text{MgSO}_4}} + \frac{[\text{Na}^+]}{K_{\text{NaSO}_4'}} \right). \quad (12)$$

Значения термодинамических констант диссоциации ионных пар даны по Бьеррму [17]:

$$\begin{aligned} pK_{\text{CaCO}_3}^0 &= 3,2; & pK_{\text{CaSO}_4}^0 &= 2,31; & pK_{\text{CaHCO}_3}^0 &= 1,26; \\ pK_{\text{MgCO}_3}^0 &= 3,40; & pK_{\text{MgSO}_4}^0 &= 2,36; & pK_{\text{MgHCO}_3}^0 &= 1,16; \\ pK_{\text{NaSO}_4}^0 &= 0,72; & pK_{\text{NaCO}_3}^0 &= 1,27. \end{aligned}$$

Пересчет термодинамических констант ( $pK^0$ ) в концентрационные ( $K$ ) проводили с учетом уравнения Дэвиса для констант диссоциации:

$$pK = pK^0 - \Delta z^2 A \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right), \quad (13)$$

где  $A=0,5042$  при  $20^\circ$ ,  $\Delta z^2$  — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, входящих в уравнение константы диссоциации данного комплекса.

Уравнение (13) применимо для расчета равновесий вплоть до  $\mu \leq 0,8-0,9$  [4].

Приведем пример расчета форм ионов в почвенном растворе среднего степного солонца (разр. 37, 180—190 см).

Аналитические концентрации ионов следующие:  $\Sigma \text{HCO}_3 = 8,84 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Sigma \text{Cl} = 135,34 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Sigma \text{CO}_3 = 0,30 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Sigma \text{SO}_4 = 122,16 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Sigma \text{Na} = 287,47 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Sigma \text{Mg} = 50,02 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Sigma \text{Ca} = 15,53 \cdot 10^{-3}$  г·ион/л (табл. 1).

Таблица 1

Состав почвенного раствора солонцов

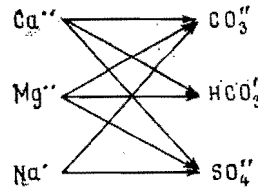
Глубина, см	Влажность, %	Сухой остаток, г/л	$\mu$	pH		CO <sub>3</sub> <sup>''</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	Cl <sup>'</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>
						мг·экв/л						
Солонец степной средний солончаковатый хлоридно-сульфатный, разр. 37												
0—12	19,8	0,89	0,016	7,74	Нет	4,15	2,84	4,52	2,45	2,87	6,19	
13—21	23,3	1,67	0,034	8,22	»	6,47	7,83	10,41	5,11	4,35	14,95	
55—65	21,9	37,74	0,898	8,15	»	3,12	278,45	328,52	30,21	207,28	382,60	
80—90	18,2	31,86	0,723	7,18	»	2,40	225,44	280,42	29,58	120,25	358,43	
180—190	13,7	25,58	0,592	8,74	0,60	8,84	235,34	244,33	31,06	100,04	287,47	
250—260	12,5	27,92	0,670	8,85	1,14	9,18	160,23	274,35	19,45	155,03	170,42	
Солонец лугово-степной мелкий высокосолончаковатый содово-хлоридно-сульфатный, разр. 54												
0—5	22,1	1,64	0,032	7,82	Нет	9,75	3,78	9,41	3,94	4,78	14,22	
5—14	28,3	6,74	0,147	9,02	1,95	12,64	27,22	59,45	12,33	18,72	70,21	
14—30	30,4	18,10	0,430	8,76	0,93	11,27	87,44	184,31	13,17	94,15	175,73	
30—40	27,3	35,54	0,817	8,68	0,72	7,84	188,45	358,32	24,84	140,22	390,27	
70—80	24,2	50,58	1,256	8,20	Нет	5,93	356,21	467,48	36,74	349,46	444,42	
140—150	20,1	38,86	0,900	8,02	»	7,15	294,35	327,28	20,41	194,28	414,09	
Солонец луговой глубокий солончаковатый содово-сульфатно-хлоридный, разр. 81												
0—19	26,3	2,80	0,051	9,23	2,61	18,45	10,48	8,31	4,05	7,56	28,24	
25—35	34,2	3,01	0,061	9,18	3,88	16,74	15,27	10,34	5,48	10,37	30,38	
60—70	33,1	37,37	0,857	9,04	1,63	7,33	382,95	234,21	15,47	210,41	400,24	
90—100	36,3	54,25	1,190	8,75	0,62	6,04	498,34	381,30	26,80	219,05	639,45	
130—140	39,5	38,39	0,902	8,90	0,74	5,20	442,35	214,74	22,18	240,43	400,42	

Рассчитанная по аналитическим концентрациям величина  $\mu$  составляет

$$\mu = \frac{1}{2} (8,84 \cdot 10^{-3} + 135,34 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 0,30 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 122,16 \cdot 10^{-3} + 287,47 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 50,02 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 15,53 \cdot 10^{-3}) = 0,59.$$

Учитываемые реакции комплексообразования можно представить схемой (рис. 1).

Рис. 1. Схема реакций комплексообразований



По уравнению (13) проводим пересчет термодинамических констант диссоциации комплексов в концентрационные константы

$$\begin{aligned} pK_{CaCO_3^0} &= 1,92; & pK_{CaSO_4^0} &= 1,03; & pK_{CaHCO_3} &= 0,62; \\ pK_{MgCO_3^0} &= 2,12; & pK_{MgSO_4^0} &= 1,08; & pK_{MgHCO_3} &= 0,52; \\ pK_{NaSO_4^0} &= 0,08; & pK_{NaCO_3^0} &= 0,63. \end{aligned}$$

Обозначим равновесные концентрации ионов

$$\begin{aligned} x_1 &= [Ca^{2+}]; & x_2 &= [Mg^{2+}]; & x_3 &= [Na^+]; \\ x_4 &= [CO_3^{2-}]; & x_5 &= [HCO_3^-]; & x_6 &= [SO_4^{2-}]. \end{aligned}$$

На основании уравнений (7) — (12) составляем уравнения баланса

$$\begin{aligned} 15,53 \cdot 10^{-3} &= x_1 \left( 1 + \frac{x_4}{4,49 \cdot 10^{-2}} + \frac{x_5}{2,39 \cdot 10^{-1}} + \frac{x_6}{9,26 \cdot 10^{-2}} \right), \\ 50,02 \cdot 10^{-3} &= x_2 \left( 1 + \frac{x_4}{7,53 \cdot 10^{-3}} + \frac{x_5}{3,01 \cdot 10^{-1}} + \frac{x_6}{8,32 \cdot 10^{-2}} \right), \\ 287,47 \cdot 10^{-3} &= x_3 \left( 1 + \frac{x_4}{2,34 \cdot 10^{-1}} + \frac{x_6}{8,26 \cdot 10^{-1}} \right), \\ 0,30 \cdot 10^{-3} &= x_4 \left( 1 + \frac{x_1}{4,49 \cdot 10^{-2}} + \frac{x_2}{7,53 \cdot 10^{-3}} + \frac{x_3}{2,34 \cdot 10^{-1}} \right), \\ 8,84 \cdot 10^{-3} &= x_5 \left( 1 + \frac{x_1}{2,39 \cdot 10^{-1}} + \frac{x_2}{3,01 \cdot 10^{-1}} \right), \\ 122,16 \cdot 10^{-3} &= x_6 \left( 1 + \frac{x_1}{9,26 \cdot 10^{-2}} + \frac{x_2}{8,36 \cdot 10^{-2}} + \frac{x_3}{8,26 \cdot 10^{-1}} \right). \end{aligned}$$

Реальные равновесные концентрации ионов находим путем решения системы уравнений методом последовательных приближений, пока соответствующие значения  $x_1$ — $x_6$  не удовлетворят уравнениям баланса. Таким образом, получаем:

$$\begin{aligned} x_1 &= 8,64 \cdot 10^{-3}; & x_2 &= 26,61 \cdot 10^{-3}; & x_3 &= 264,83 \cdot 10^{-3}; \\ x_4 &= 0,047 \cdot 10^{-3}; & x_5 &= 7,86 \cdot 10^{-3}; & x_6 &= 70,47 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л.} \end{aligned}$$

С учетом полученных значений проводим перерасчет соответствующих значений  $K$ , составляем новое уравнение материального баланса и

Формы ионов в почвенных растворах солонцов.

Глубина, см	Σ Са				Σ Mg				Σ Na		
	Ca <sup>++</sup>	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Mg <sup>++</sup>	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Na <sup>+</sup>	NaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Катионы											
Солонец степной.											
0—12	84,12	12,03	3,85	Нет	83,21	13,75	3,04	Нет	99,36	0,64	Нет
13—21	77,64	17,66	4,70	»	76,96	19,35	3,69	»	98,86	1,14	»
55—65	54,73	44,68	0,59	»	51,97	47,57	0,46	»	91,62	8,38	»
80—90	54,69	44,82	0,49	»	52,16	47,47	0,37	»	91,63	8,37	»
180—190	54,43	43,41	1,86	0,20	52,09	46,16	1,41	0,34	92,00	7,98	0,02
250—260	53,54	44,30	1,84	0,32	51,03	47,08	1,37	0,52	91,62	8,34	0,04
Солонец лугово-											
0—5	81,30	14,34	4,36	Нет	78,27	15,74	5,99	Нет	98,98	1,02	Нет
5—14	74,26	16,53	5,43	3,78	70,27	16,30	7,21	6,22	97,05	2,58	0,37
14—30	55,73	40,12	2,87	1,28	60,25	33,34	2,94	3,47	93,22	6,53	0,25
30—40	54,22	43,21	1,90	0,67	52,94	45,88	0,87	0,31	92,23	7,73	0,04
70—80	50,36	48,30	1,34	Нет	48,28	51,31	0,41	Нет	89,78	10,22	Нет
140—150	52,74	46,57	0,69	»	50,34	49,11	0,55	»	92,87	7,13	»
Солонец луговой.											
0—19	72,95	9,50	6,97	10,58	68,91	10,32	5,98	14,79	98,90	0,40	0,70
25—35	67,88	10,95	8,91	12,26	63,86	11,49	6,66	17,99	98,62	0,46	0,92
60—70	59,40	38,41	0,75	1,44	56,95	40,29	0,58	2,18	94,14	5,72	0,14
90—100	52,89	45,87	1,13	0,13	50,36	48,60	0,85	0,19	91,35	8,64	0,01
130—140	58,87	38,97	1,56	0,60	55,38	43,19	0,48	0,95	94,54	5,41	0,05

также решаем его методом последовательных приближений. В итоге находим:

$$x_1 = 8,47 \cdot 10^{-3}; \quad x_2 = 26,06 \cdot 10^{-3}; \quad x_3 = 264,49 \cdot 10^{-3};$$

$$x_4 = 0,045 \cdot 10^{-3}; \quad x_5 = 7,85 \cdot 10^{-3}; \quad x_6 = 69,39 \cdot 10^{-3} \text{ г. ион/л.}$$

Полученные новые значения  $x_1$ — $x_6$  отличаются от вышеприведенных не более чем на 1—2%. Таким образом, надобность в последнем перерасчете отпадает.

В итоге производим расчет равновесных концентраций комплексных частиц:

$$[\text{CaSO}_4^0] = \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}]}{K_{\text{CaSO}_4^0}} = 6,75 \cdot 10^{-3}; \quad \left[ \text{CaCO}_3^0 \right] = \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]}{K_{\text{CaCO}_3^0}} = 0,034 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{CaHCO}_3^+] = \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{CaHCO}_3^+}} = 0,29 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{MgSO}_4^0] = \frac{[\text{Mg}^{++}][\text{SO}_4^{--}]}{K_{\text{MgSO}_4^0}} = 23,09 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{MgCO}_3^0] = \frac{[\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{--}]}{K_{\text{MgCO}_3^0}} = 0,17 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{MgHCO}_3^+] = \frac{[\text{Mg}^{++}][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{MgHCO}_3^+}} = 0,70 \cdot 10^{-3};$$

(% от общего содержания соответствующего иона)

Σ SO <sub>4</sub>				Σ HCO <sub>3</sub>			Σ CO <sub>3</sub>				Σ Cl
SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	CaSO <sub>4</sub> <sup>o</sup>	MgSO <sub>4</sub> <sup>o</sup>	NaSO <sub>4</sub> <sup>'</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	CaHCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	MgHCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>''</sup>	CaCO <sub>3</sub> <sup>o</sup>	MgCO <sub>3</sub> <sup>o</sup>	NaCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	Cl <sup>'</sup>
Анионы											
разр. 37											
83,18	6,67	8,41	1,74	97,83	1,13	1,04				Нет	100,00
80,00	8,65	8,08	3,27	96,90	1,85	1,25				»	
46,36	4,11	30,02	19,51	82,37	2,89	14,74				»	
53,44	4,73	20,43	21,40	87,91	2,92	9,17				»	
56,82	5,53	18,90	18,75	88,80	3,28	7,92	14,73	11,30	56,67	17,30	
53,73	3,20	26,59	16,48	86,49	1,96	11,55	12,45	5,61	68,42	13,51	
степной, разр. 54											
81,35	6,64	9,13	2,88	95,87	1,82	2,21				Нет	100,00
74,23	7,31	14,31	4,15	93,54	1,59	4,87	25,43	13,52	48,73	12,32	
58,48	6,22	23,35	11,95	89,44	2,70	7,86	15,88	10,53	51,75	21,84	
48,87	5,11	28,59	17,43	86,23	3,43	10,34	11,54	10,78	54,45	23,23	
37,35	4,87	35,45	22,33	80,15	2,81	17,04				Нет	
46,83	4,48	29,40	19,29	84,94	2,54	12,52				»	
разр. 81											
81,47	5,11	10,13	5,29	96,81	0,91	2,28	30,26	15,23	44,73	9,78	100,00
77,18	5,89	11,51	5,42	96,48	1,46	2,06	28,87	17,01	46,90	7,22	
48,38	2,94	27,24	21,44	86,23	2,04	11,73	15,02	4,22	61,23	18,53	
39,89	3,22	27,91	28,98	82,05	2,50	15,45	8,71	5,16	64,52	21,61	
49,28	3,43	26,91	20,38	87,42	2,80	9,18	14,74	5,43	59,66	19,17	

$$[\text{NaCO}_3'] = \frac{[\text{Na}'] [\text{CO}_3'']}{K_{\text{NaCO}_3'}} = 0,052 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{NaSO}_4'] = \frac{[\text{Na}'] [\text{SO}_4'']}{K_{\text{NaSO}_4'}} = 22,91 \cdot 10^{-3} \text{ г. ион/л.}$$

Таким образом, найденные соотношения между формами ионов в почвенном растворе следующие (процент от общего содержания соответствующего иона):

а) катионы

$$[\text{Ca}^{++}] = 54,43\%; \quad [\text{CaSO}_4^o] = 43,41\%; \quad [\text{CaCO}_3^o] = 0,20\%;$$

$$[\text{CaHCO}_3'] = 1,86\%; \quad [\text{Mg}^{++}] = 52,09\%; \quad [\text{MgSO}_4^o] = 46,16\%;$$

$$[\text{MgHCO}_3'] = 1,41\%; \quad [\text{MgCO}_3^o] = 0,34\%; \quad [\text{Na}^+] = 92,00\%;$$

$$[\text{NaSO}_4'] = 7,98\%; \quad [\text{NaCO}_3'] = 0,02\%.$$

б) анионы

$$[\text{SO}_4''] = 56,82\%; \quad [\text{CaSO}_4^o] = 5,53\%; \quad [\text{MgSO}_4^o] = 18,90\%;$$

$$[\text{NaSO}_4'] = 18,75\%; \quad [\text{HCO}_3'] = 88,80\%; \quad [\text{CaHCO}_3'] = 3,28\%;$$

$$[\text{MgHCO}_3'] = 7,92\%; \quad [\text{CO}_3''] = 14,73\%; \quad [\text{CaCO}_3^o] = 11,30\%;$$

$$[\text{MgCO}_3^o] = 56,67\%; \quad [\text{NaCO}_3'] = 17,30\%; \quad [\text{Cl}'] = 100\%.$$

Аналогичные расчеты проведены и для других почвенных горизонтов (табл. 2).

Как видно из табл. 2, в зависимости от концентрации солей и характера засоления в ионные пары связано 15—50% ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ ; 17—60% ионов  $\text{SO}_4^{--}$ ; 1—18% ионов  $\text{Na}$  и  $\text{HCO}_3'$ . Особенно сильно связывается в ионные пары  $\text{CO}_3^{--}$ , концентрация свободных ионов которого составляет всего 9—30%.

Таким образом, связанность ионов в комплексах меняется в широких пределах и является монотонно убывающей функцией ионной силы раствора (рис. 2). При достижении  $\mu=0,4-0,5$  количество свободных ионов стабилизируется и с дальнейшим ростом концентрации раствора изменяется незначительно.

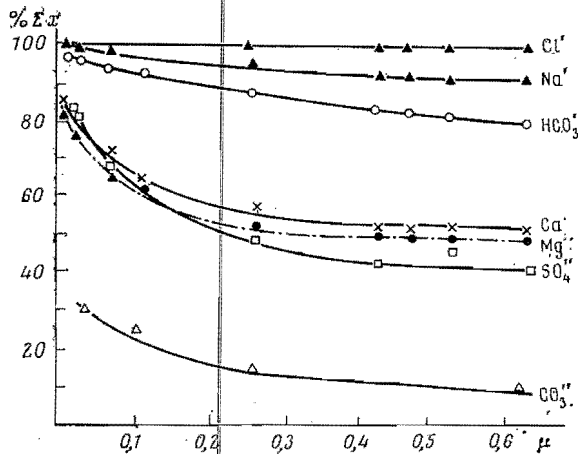


Рис. 2. Зависимость количества свободных ионов [в процентах от общего содержания соответствующего иона ( $\Sigma x$ )] от ионной силы раствора ( $\mu$ ).

На основании вышеизложенного становится очевидным необходимость знания равновесных концентраций реальных форм ионов в почвенных растворах и необоснованность метода расчета гипотетических солей, основанного на их растворимости и средстве ионов. В частности, согласно методическим указаниям [12], ионы  $\text{SO}_4^{--}$  связываются в гипотетические соли в последовательности:  $\text{CaSO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ , т. е. начиная с наименее растворимых солей, или  $\text{CaSO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{NaSO}_4$  с учетом средства ионов [7].

Между тем, как это следует из данных табл. 2, при невысокой ионной силе раствора, вследствие близости констант диссоциации  $K_{\text{CaSO}_4}$  и  $K_{\text{MgSO}_4}$  примерно равное количество  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  (6,6—9,1%) связано в комплексы  $\text{MgSO}_4^\circ$  и  $\text{CaSO}_4^\circ$ . С дальнейшим увеличением  $\mu$ , несмотря на большую прочность  $\text{MgSO}_4^\circ$  в сравнении с  $\text{NaSO}_4'$  равные количества ионов  $\text{SO}_4^{--}$  связаны в комплексы с  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  вследствие относительно более высокой концентрации ионов  $\text{Na}^+$ .

Таким образом, ион  $\text{Na}^+$ , связываясь с  $\text{SO}_4^{--}$ , дает комплексный анион  $\text{NaSO}_4'$  (но не  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и даже при самых высоких концентрациях растворов  $\text{NaCl}$  в них не найдено хлоридных комплексов.

Аналогичная картина наблюдается и в отношении ионов  $\text{HCO}_3'$  и  $\text{CO}_3^{--}$ . Например, согласно методическим указаниям, если содержание  $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ , то остаток  $\text{HCO}_3'$  связывается с ионом  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaHCO}_3$ . Между тем, как это следует из табл. 2, вследствие крайне малой прочности комплексного иона  $\text{NaHCO}_3^\circ$  ( $K_{\text{NaHCO}_3^\circ} = 1,78$  [17]), никаких ионных пар  $\text{NaHCO}_3^\circ$  в растворе не обнаружено, а ионы  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  связываются с  $\text{HCO}_3'$  в комплексные катионы  $\text{MgHCO}_3^\circ$  и  $\text{CaHCO}_3^\circ$ , но не  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$  и  $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ .

Из общего количества карбонатных ионов около 46,0—60,7% представлено в виде незаряженных ионных пар —  $\text{MgCO}_3^\circ$  и только в горизонтах со значительным содержанием иона  $\text{Na}^+$  отмечается около 20%.



комплексных анионов  $\text{NaCO}_3'$  (но не  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Количество незаряженных комплексных ионов  $\text{CaCO}_3^\circ$  незначительно (5—17%).

Необходимо отметить, что при равной ионной силе раствора комплекссообразование при хлоридно-сульфатном типе засоления (разр. 37 и 54) выражено в большей степени, чем при сульфатно-хлоридном (разр. 81). Это связано с наличием в последнем случае значительного количества как индифферентных ионов  $\text{Cl}'$ , так и ионов  $\text{Na}'$ , слабо связываемых в комплекс.

На основании расчета концентраций реальных равновесных форм важнейших ионов в почвенных растворах становится возможным решение ряда генетических и мелиоративных вопросов. В частности, это позволит значительно глубже рассмотреть закономерности формирования химизма почвенных растворов, процессы аккумуляции и миграции солей, ионообменной сорбции, характер карбонатного и сульфатного равновесий, содообразования, влияние засоления на урожай растений.

Процессами комплекссообразования можно объяснить часто наблюдаемое в почвенных растворах значительное превышение концентрации ионов над величиной произведения растворимости соответствующей труднорастворимой соли. Это в первую очередь касается  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ .

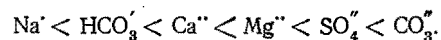
Учитывая сложность и длительность расчетов, необходимо в дальнейшем на основании большого экспериментального материала построение соответствующих номограмм для определения характера комплекссообразования в зависимости от концентрации раствора и типа засоления.

### Выводы

1. Произведен расчет реальных равновесных концентраций различных форм ионов в почвенных растворах. Установлено, что в зависимости от концентрации солей и характера засоления в ионные пары связано 15—50% ионов  $\text{Ca}''$  и  $\text{Mg}''$ ; 17—60%  $\text{SO}_4''$ ; 1—18%  $\text{Na}'$  и  $\text{HCO}_3'$ ; 70—91%  $\text{CO}_3''$ .

2. Уменьшение содержания свободных ионов с увеличением концентрации солей в растворе наблюдается до достижения ионной силы раствора 0,4—0,5. Дальнейшее повышение ионной силы раствора мало отражается на процессах комплекссообразования.

3. Показано, что степень связывания ионов в комплексы возрастает в следующей последовательности:



### Литература

1. Алексин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1970.
2. Батлер Д. Н. Ионные равновесия. Л., «Химия», 1973.
3. Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. Гидрохимические материалы, т. 35, 1963.
4. Васильев В. П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений. ЖНХ, т. 7, 1962.
5. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.—Л., Гос. научн.-техн. горно-геол. изд., 1934.
6. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. «Мир», 1968.
7. Егоров В. В., Горина Н. И. Солевые ассоциации в почвах Прикаспийской низменности в связи с их генезисом. Почвоведение, 1975, № 12.
8. Заводнов С. С. Расчет насыщенности поверхностных вод карбонатом кальция с учетом комплекссообразования (на примере оз. Балхаш). Гидрохимические материалы, т. 57, 1973.
9. Комарова Н. А. Вытеснение почвенных растворов методом замещения жидкостями и использование метода в почвенных исследованиях. Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, т. 51, 1956.
10. Мартынова О. И., Васина Л. Г., Позднякова С. А. Определение констант диссоциации ионных пар  $\text{CaOH}^+$ ;  $\text{CaHCO}_3^+$  и  $\text{CaCO}_3^\circ$  в интервале температур 22—98° С. Докл. АН СССР, т. 202, № 6, 1972.

11. *Матвеева Н. П., Левченко В. М.* Влияние образования ионных пар на степень насыщенности карбонатом кальция природных вод. *Гидрохимические материалы*, т. 59, 1973.
12. Методические рекомендации по мелиорации солонцов и учету засоления почв. М., «Колос», 1970.
13. *Семенов А. Д.* Опыт определения миграционных форм растворенных веществ в природных водах. *Гидрохимические материалы*, т. 47, 1968.
14. *Хелгесон Г.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. «Мир», 1967.
15. *Эленборгена Р. Н., Эленбоген А. М., Гудзь В. И., Кочарян А. Г.* О формах миграции основных компонентов химического состава поверхностных вод в разных географических зонах СССР. *Вестн. МГУ. Сер. географ.*, № 3, 1970.
16. *Яцимирский К. Б., Тетюшкина В. Д.* О влиянии ионной силы на константы нестойкости галогенидных и псевдогалогенидных комплексных соединений. *ЖНХ*, т. 2, 1957.
17. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. G.* Stability Constants, Part II, Inorganic Ligands, London, The Chemical Society, 1958.
18. *Garrels R. M., Thompson T. E.* A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.*, 1962, v. 260.
19. *Greenwald J.* The dissociation of calcium and magnesium carbonates. *J. Biol. Chem.*, 1941, v. 141.
20. *Kester D. R., Pytkowicz R. M.* Sodium, magnesium and calcium sulfate ion-pairs in seawater at 25°C. *Limnol. Oceanogr.*, 1969, v. 14, № 5.
21. *Kester D. R., Pytkowicz R. M.* Effect of temperature and pressure on sulfate ion association in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, v. 34, № 10.
22. *Lafon G. M.* Calcium complexing with carbonate ion in aqueous solution at 25°C and 1 atmosphere. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, v. 34, № 8.
23. *Millero F. J.* Effect of pressure on sulfate ion association in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1971, v. 35, № 11.
24. *Nakayama F. S.* Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO<sub>3</sub> solutions. *Soil. Sci.*, 1968, v. 106, № 6.

Донской сельскохозяйственный институт

Дата поступления  
17.II.1976 г.

M. B. MINKIN, A. P. ENDOVITSKY, V. M. LEVCHENKO

#### ION ASSOCIATIONS IN SOIL SOLUTIONS

Results of calculation of real equilibrium concentrations of different ion forms in soil solutions of solonchaks have shown that 15—50 per cent of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>; 17—60 per cent of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 1—18 per cent of Na<sup>+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and 70—91 per cent of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> have been bound into ion pairs.